



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS

NICOLE BOHM AGOSTINI

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS BIODEGRADÁVELS DE PIS/PCL PARA APLICAÇÃO
EM EMBALAGENS DESCARTÁVEIS

Porto Alegre

2022



NICOLE BOHM AGOSTINI

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS BIODEGRADÁVELS DE PIS/PCL PARA APLICAÇÃO
EM EMBALAGENS DESCARTÁVEIS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica

Orientador(a): Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões

Vice-Reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora substituta: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Agostini, Nicole Bohm
Desenvolvimento de blenda biodegradável de PIS/PCL
para aplicação em embalagens descartáveis / Nicole
Bohm Agostini. -- 2022.
78 f.
Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. polímeros biodegradáveis. 2. embalagens
plásticas. 3. blendas poliméricas. 4. proteína de
soja. 5. policaprolactona. I. Santana, Ruth Marlene
Campomanes, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

NICOLE BOHM AGOSTINI

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS BIODEGRADÁVELS DE PIS/PCL PARA APLICAÇÃO
EM EMBALAGENS DESCARTÁVEIS

Esta dissertação de mestrado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Bruno Felipe Bergel
ISI Polímeros – SENAI

Profa Dra. Carmen Iara Walter
IFSUL – Campus Sapucaia do Sul

Dr. Giordano Pierozan Bernardes
TUS Midlands – Athlone Campus

Porto Alegre
05 de setembro de 2022

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

- 1) AGOSTINI, N.B.; BERNARDES, G.P.; SANTANA, R.M.C. **Efeito do teor de água na plastificação e propriedades de filmes de proteína isolada de soja.** 3º Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia (COBICET). Online. Trabalho completo, agosto 2022.
- 2) AGOSTINI, N.B.; BERNARDES, G.P.; SANTANA, R.M.C. **Estudo da compatibilização da blenda de proteína isolada de soja e policaprolactona usando ácido láurico.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat). Águas de Lindóia, SP. Trabalho completo, novembro 2022.
- 3) AGOSTINI, N.B.; BERNARDES, G.P.; SANTANA, R.M.C. **Efeito do teor de poliéster na processabilidade e propriedades de barreira de blendas de PIS/PCL compatibilizadas por ácido láurico.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat). Águas de Lindóia, SP. Trabalho completo, novembro 2022.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), e ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) por disponibilizar os recursos que tornaram este trabalho possível.

À Professora Dra. Ruth Campomanes Santana por todo o conhecimento compartilhado ao longo dos anos, e por me orientar com paciência, entusiasmo e dedicação.

Ao Dr. Giordano Bernardes pela contribuição no estudo de compatibilização de blendas e pela discussão dos resultados.

À Ludmila Araújo, Amanda Bohn e Stela Braga pela realização das análises térmicas.

Aos colegas da sala 117 do LAPOL, pelo companheirismo, boas conversas e pelo chá da tarde.

À Artecóla Química e Bremil Indústria de Produtos Alimentícios, pela gentil doação do PCL e PIS, respectivamente, fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Programa Pesquisador Gaúcho da FAPERGS pelo suporte financeiro e à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Ana, Marcos, Nicolás e Heather, minha família, por todos os motivos que excederiam esta página.

Muito obrigada.

*“Tudo que nasceu para morrer,
Precisa ser devorado pela Terra.”
(Olga Tokarczuk)*

RESUMO

A proteína isolada de soja (PIS) apresenta uma perspectiva de aplicação promissora na indústria de alimentos e embalagens. No entanto, suas propriedades mecânicas inferiores e fraca resistência à água limitam sua aplicação. Neste trabalho foram produzidos filmes com propriedades de resistência a água melhoradas a partir da formação de blendas de PIS e policaprolactona (PCL) com 10%, 20% 30% PCL. Inicialmente foram conduzidos estudos para desenvolver o procedimento de plastificação da PIS que possibilitasse a formação de filmes, por compressão térmica, com flexibilidade e acabamento superficial superior. O grupo controle foi produzido pela plastificação da PIS com 30% água destilada e 30% glicerol, os parâmetros de mistura foram 70°C, 60RPM por 6 min. Como a blenda PIS/PCL apresenta imiscibilidade entre as suas fases, o ácido láurico (AL) foi utilizado como compatibilizante do sistema. Os grânulos e/ou filmes foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades químicas, reológicas, térmicas e de superfície. Pelas micrografias de MEV foi observada melhor distribuição de fases nas amostras com compatibilizante, assim como a tendência do PCL a se acumular na superfície dos filmes. Com o aumento do teor de PCL nas blendas, foi observada o aumento do índice de fluidez, aumento da estabilidade à decomposição térmica e a melhoria da qualidade superficial dos filmes. Em relação às propriedades de interação com a água foram observados o aumento do ângulo de contato, a redução da solubilidade e absorção de umidade pelos filmes. Os resultados obtidos neste estudo indicaram que a adição de AL melhorou a interação entre os componentes da blenda, e que concentrações maiores de PCL promoveram a redução da hidrofobicidade devido ao maior acúmulo da fase PCL na superfície dos filmes. A blenda 20%PCL se mostrou a mais promissora para aplicação em embalagens descartáveis considerando que o PCL é um polímero sintético baseado em matéria prima fóssil, de elevado custo e com longo tempo de biodegradação.

Palavras-chave: proteína isolada de soja. policaprolactona. blenda polimérica. plásticos biodegradáveis.

ABSTRACT

Soy protein isolate (SPI) has a promising application perspective in the food and packaging industry. However, its inferior mechanical properties and poor water resistance limit its application. This work produced films with improved water resistance from forming PIS/Polycaprolactone (PCL) blends with 10%, 20%, and 30% PCL. Initially, studies were carried out to develop the PIS plastification procedure that would allow the formation of films, by thermal compression, with flexibility and superior surface finish. The control group was produced by plasticizing the PIS with 30% distilled water and 30% glycerol; the mixing parameters were 70°C and 60 RPM for 6 min. As the PIS/PCL blend presents immiscibility between its phases, Lauric acid (LA) was used as a compatibilizer for the system. The granules or films were characterized according to their morphology and rheological, thermal, chemical, and surface properties. Through SEM micrographs, we observed a better distribution of phases in the samples with compatibilizer and the tendency of PCL to accumulate on the surface of the films. With the increase in the blends' PCL content, we observed an increase in the fluidity index, thermal decomposition stability, and films' surface quality. Regarding the properties of interaction with water, the results point to a rise in the contact angle, reduced solubility, and reduced moisture absorption by the films. The results obtained in this study indicated an improvement in the interaction between the components of the blend by adding LA and that higher concentrations of PCL promoted the reduction of hydrophilicity due to the more significant accumulation of the PCL phase on the surface of the films. The 20% PCL blend proved to be the most promising for application in disposable packaging, considering that PCL is a synthetic fossil-based plastic with high economic cost and a longer biodegradation time than PIS.

Keywords: soy protein isolate. polycaprolactone. polymer blend. biodegradable plastics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis.	20
Figura 2 – Representação genérica dos níveis estruturais de uma proteína.	21
Figura 3 – Reação de polimerização da policaprolactona com octoato de estanho como catalizador.	26
Figura 4 – Representação gráfica das tensões interfaciais e suas respectivas interfaces para uma gota séssil sobre uma superfície sólida em equilíbrio com o vapor.	28
Figura 5 – Fluxo de trabalho para a realização dos estudos da Parte I.	33
Figura 6 – Fluxo de trabalho para a realização dos estudos da Parte II.	35
Figura 7 – Espaço de cores do sistema CIELAB.	37
Figura 8 – Condições climáticas durante o período do teste: histórico da umidade relativa média (a) e histórico das temperaturas e precipitação (b).	40
Figura 9 – Espectro FTIR (pastilha KBr) da amostra de PIS pura.	42
Figura 10 – Curvas da análise termo gravimétrica da amostra de PIS.	42
Figura 11 – Curvas de mistura (torque versus tempo) obtidas nas etapas: A – Análise do teor de glicerina (a), B – Análise da temperatura de mistura (b) e C – Avaliação do teor de água (c).	44
Figura 12 – Grânulos de PISP das formulações da etapa A e B: 30GLI (a), 40GLI (b), 50GLI (c), H2O-90 (d) e H2O-70 (d).	46
Figura 13 – Grânulos PISP produzidos na etapa C: 5H2O (a), 10H2O (b), 15H2O (c), 20H2O (d), 25H2O (d) e 30H2O (f).	47
Figura 14 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa A: 30GLI (a), 40GLI (b) e 50GLI (c). Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.	48
Figura 15 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa A: H2O-90 (a) e H2O-700G (b). Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.	48
Figura 16 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa C: 5H2O (a), 10H2O (b), 15H2O (c), 20H2O (d), 25H2O (d) e 30H2O (f) Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.	49
Figura 17 – Curvas de TG e DTG dos filmes prensados a 150°C.	50
Figura 18 – Perfil de absorção de umidade dos filmes das etapas: A – Análise do teor de glicerina (a), B – Análise da temperatura de mistura (b) e C – Avaliação do teor de água (c).	51
Figura 19 – Gotas representativas do teste de ângulo de contato.	54
Figura 20 – Curvas de TG e DTG do PCL puro.	55
Figura 21 – Curva de DSC do PCL puro.	55

Figura 22 – Espectro de FTIR do PCL puro.	56
Figura 23 – Curvas de mistura (torque versus tempo) das blendas PISP/PCL	57
Figura 24 – Grânulos das blendas: PISP/PCL-20NC (a), PISP/PCL-10C (b), PISP/PCL-20C (c) e PISP/PCL-30C (d).	57
Figura 25 – Curvas de TG e DTG das blendas de PISP/PCL	58
Figura 26 – Curvas de DSC das blendas e PISP.	60
Figura 27 – Filmes obtidos pela compressão térmica das blendas: PISP/PCL-20NC (a), PISP/PCL-10C (b), PISP/PCL-20C (c) e PISP/PCL-30C (d).	62
Figura 28 – Micrografias de MEV (950x) da superfície dos filmes de PISP (a), PCL (b), PISP/PCL-20NC (c) PISP/PCL-10C (d), PISP/PCL-20C (e) e PISP/PCL-30C (f).	62
Figura 29 – Resultados dos testes de interação com a água: solubilidade (a), ângulo de contato (b) e absorção de umidade (c).	64
Figura 30 – Imagens em ordem cronológica das amostras submetidas ao teste de biode- gradação.	66
Figura 31 – Aspecto das cebolas após 10 dias de germinação em solução contendo os filmes de PISP/PCL	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos diferentes produtos proteicos da soja (g/100 g).	22
Tabela 2 – Aminoácidos componentes da proteína isolada de soja.	23
Tabela 3 – Nomenclatura, composição e parâmetros de processamento adotados na Parte I.	34
Tabela 4 – Nomenclatura e composição das amostras estudadas na Parte II.	36
Tabela 5 – Comportamento reológico das amostras das etapas A, B e C na câmara de mistura.	45
Tabela 6 – Parâmetros colorimétricos dos filmes da etapa C.	49
Tabela 7 – Dados obtidos dos termogramas dos filmes de PIS.	50
Tabela 8 – Dados de ângulo de contato, energia de superfície, energia interfacial e trabalho de adesão para PISP e PCL na temperatura ambiente.	53
Tabela 9 – Comportamento reológico das blendas PISP/PCL na câmara de mistura.	57
Tabela 10 – Dados retirados dos termogramas das blendas.	59
Tabela 11 – Dados obtidos das curvas de DSC das blendas.	60
Tabela 12 – Índice de fluidez das blendas, em diferentes temperaturas de teste.	61
Tabela 13 – Parâmetros colorimétricos das blendas de PISP/PCL.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Attenuated Total Reflectance (Reflectância total atenuada)
DTG	Derivative Thermogravimetry (Termogravimetria derivada)
EME	Energia mecânica específica
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
GLI	Glicerol
IF	Índice de fluidez
KBr	Brometo de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
PCS	Proteína concentrada de soja
PCL	Policaprolactona
PIS	Proteína isolada de soja
PISP	Proteína isolada de soja plastificada
PLA	Poliácido láctico
PTFE	Politetrafluoretileno
RPM	Rotações por minuto
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
UR	Umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

γ_i	Energia de superfície do polímero "i"
γ_{LV}	Tensão superficial entre líquido e vapor
γ_{SV}	Energia de superfície do sólido
γ_{SL}	Tensão interfacial entre sólido e vapor
ΔG_m	Varição da energia livre
ΔH_c	Varição da entalpia de cristalização
ΔH_f	Varição da entalpia de fusão
ΔS_m	variação da entalpia de mistura.
ΔH_f°	Varição da entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino
ΔH_m	Varição da entropia
ϕ_i	Fração volumétrica do polímero "i" de uma mistura
θ	Ângulo de contato
a^*	Coordenada colorimétrica a^* (de vermelho a verde)
b^*	Coordenada colorimétrica b^* (de amarelo a azul)
L^*	Parâmetro de luminosidade do sistema de cores CEILAB
E_a	Energia de ativação do fluxo viscoso
M_{estab}	Torque estabilizado
M_{max}	Torque estabilizado
S	Unidade de Sverdberg
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
X_c	Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Polímeros biodegradáveis	19
3.1.1	Proteína de soja	20
3.1.1.1	Filmes de proteína de soja	23
3.1.2	Policaprolactona (PCL)	26
3.2	Blendas poliméricas	26
3.2.1	Blendas poliméricas de proteína de soja com outros polímeros biodegradáveis	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Materiais	32
4.2	Metodologia	32
4.2.1	PARTE I - Estudo da processabilidade da PIS	32
4.2.1.1	Processamento e obtenção dos filmes de PIS	33
4.2.2	PARTE II – Estudo da formação das blendas de PISP/PCL	34
4.2.2.1	Preparação dos filmes de blendas PISP/PCL/AL	35
4.3	Técnicas de caracterização usadas nas Partes I e II	36
4.3.1	Energia mecânica específica de mistura	36
4.3.2	Análise Termogravimetria (TGA)	36
4.3.3	Espectroscopia na Região do Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.3.4	Inspeção visual	37
4.3.5	Análise Colorimétrica	37
4.3.6	Absorção de umidade	37
4.4	Técnicas de caracterização utilizadas na Parte II	38
4.4.1	Ângulo de contato	38
4.4.2	Índice de fluidez	38
4.4.3	Solubilidade em água	38
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura	39
4.4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
4.4.6	Biodegradação	39

4.4.7	Ecotoxicidade	40
4.5	Análise Estatística dos dados	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	PARTE I - Processabilidade da PIS	41
5.1.1	Caracterização da PIS em pó	41
5.1.2	Plastificação das amostras da etapa A, B e C na câmara de mistura.	43
5.1.3	Filmes de PISP	47
5.1.4	Estabilidade térmica	49
5.1.5	Absorção de umidade pelos filmes de PISP	51
5.1.6	Conclusão da Parte I	52
5.2	PARTE II - Blendas de PISP/PCL	52
5.2.1	Caracterização do PCL	54
5.2.2	Influência das condições de mistura na blenda de PISP/PCL	56
5.2.3	Comportamento térmico das blendas PISP/PCL	58
5.2.4	Índice de fluidez das blendas de PIS/PCL	60
5.2.5	Filmes das blendas PISP/PCL	61
5.2.6	Análise colorimétrica dos filmes de PISP/PCL	62
5.2.7	Propriedades de interação com a água dos filmes de PISP/PCL	63
5.2.8	Estudo da Biodegradação dos filmes de PISP/PCL	65
5.2.9	Estudo da ecotoxicidade com cebolas <i>Allium Cepa</i>	67
6	CONCLUSÕES	69
7	PERSPECTIVAS DA PESQUISA	71
	 APÊNDICES	 72
	APÊNDICE A –	73
	 REFERÊNCIAS	 74

1 INTRODUÇÃO

O século 21 está prosperando com um enorme crescimento econômico, ao mesmo tempo que danos ecológicos irrecuperáveis são causados. Atualmente, a poluição provocada pela indústria dos polímeros está sendo destacada como uma crise global, pois apresenta riscos associados a todas as etapas do ciclo de vida, desde a produção de plásticos até seu descarte (RAMESHKUMAR et al., 2020). Porque os polímeros convencionais não são biodegradáveis, o fim da vida útil de um objeto plástico não está relacionado com o fim do impacto ao meio ambiente. Se descartados de forma irregular, estes materiais existirão por séculos com um risco potencial de que estes resíduos liberem produtos químicos perigosos, causando a deterioração do ambiente (ZHU; WANG, 2020). Os objetos plásticos de ciclo de vida curto, embora produzidos com materiais duráveis foram inventados para serem usados em uma única vez, perfeitos para propiciar a comodidade e a conveniência que exigimos da vida moderna (CHEN et al., 2021b). Esses produtos são financeiramente acessíveis, higiênicos e possuem propriedades que os tornam aliados das novas demandas de circularidade da cadeia produtiva (ABIPLAST, 2021).

Os polímeros classificados como *commodities* têm propriedades mecânicas e térmicas inferiores quando comparados aos polímeros de engenharia, no entanto o preço/Kg destes materiais justifica a sua aplicação em diversos produtos descartáveis. Fazem parte deste grupo o PEBD, PEBDL, PEAD, PP, PS, PVC, PMMA, copolímeros de polietileno e blendas, sendo frequentemente utilizados na fabricação de embalagens (P.GREENE, 2021).

Segundo o perfil de 2020 publicado pela ABIPLAST (2020), em 2019 foram produzidos nacionalmente cerca de 7.1 milhões de toneladas de transformados plásticos sendo 34,8% de ciclo curto de vida. Os plásticos de uso único, consistem em embalagens de alimentos e bebidas, produtos de perfumaria, higiene e limpeza, todos esses itens são descartados em até um ano após sua fabricação. Embora os polímeros *commodities* sejam materiais compatíveis com o conceito de economia circular, os filmes flexíveis são geralmente considerados como uma fração não reciclável dos resíduos plásticos e, portanto, destinados a aterro ou recuperação de energia. A pequena espessura e baixa densidade aparente dos filmes causam problemas técnicos durante os processos convencionais de reciclagem, tornando-os pouco atrativos para as empresas de reciclagem (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2018).

Na tentativa de reduzir a quantidade de resíduos plásticos enviados aos aterros sanitários e também a demanda por combustíveis fósseis, avanços estão surgindo para desenvolver plásticos derivados de fontes renováveis e com custo competitivo (RAMESHKUMAR et al., 2020; GARRIDO et al., 2016a). O uso de polímeros naturais, produzidos com subprodutos agrícolas tem sido considerado uma alternativa aos polímeros convencionais, sendo o desenvolvimento destes materiais essencial ao crescimento de indústrias mais sustentáveis. A proteína de soja apresenta alto potencial para ser usada na fabricação de embalagens flexíveis, porque é facilmente

processada em filmes, é biodegradável, além de ser produzida em grandes quantidades durante a fabricação de óleo comestível e biodiesel. Contudo, os filmes de proteína de soja apresentam alta fragilidade e não podem ser usados diretamente na indústria de embalagens (ZHAO et al., 2016).

Filmes à base de amido e/ou proteínas exibem efetiva barreira aos gases (CO_2 e O_2), mas estes materiais também apresentam alta permeabilidade ao vapor de água em função do caráter hidrofílico destes polímeros. Logo, a sua aplicação na forma de embalagens flexíveis ainda é limitada (ROCHA et al., 2014). Uma forma de melhorar as propriedades dos bioplásticos é a mistura com outro polímero biodegradável com características hidrofóbicas, criando filmes com propriedades superiores às dos constituintes puros (TANG et al., 2003). Vários estudos têm se concentrado em melhorar as propriedades mecânicas e de barreira à água de filmes à base de proteína de soja, por meio de tratamentos físicos, químicos e enzimáticos ou composição com materiais hidrofóbicos (ZINK et al., 2016; ZHU; WANG, 2020).

Entre os polímeros biodegradáveis existentes, o PCL é um poliéster alifático linear, semicristalino, hidrofóbico, com baixa temperatura de fusão (aproximadamente $60^\circ C$) e temperatura de transição vítrea negativa, características que conferem ao material fácil processabilidade. O PCL tem atraído a atenção como matéria-prima para produção de embalagens com potencial para substituir alguns materiais não biodegradáveis (LYU; LEE; HAN, 2019a).

A formação de blendas é um método comum na fabricação de polímeros e tem recebido cada vez mais atenção devido a forte incentivos econômicos decorrentes do uso de misturas de polímeros. Essas misturas podem combinar as vantagens de ambos os componentes e podem ter propriedades superiores aos dos materiais individuais (QUENTAL et al., 2010). Por esse motivo, a mistura da proteína de soja com outros polímeros tem importância prática no desenvolvimento de polímeros de fonte natural. No entanto, as propriedades das misturas de polímeros dependem da morfologia, miscibilidade e das interações entre as cadeias poliméricas, assim, a seleção dos componentes da blenda e outros aditivos é importante para a homogeneidade da blenda polimérica (ZINK et al., 2016).

A preocupação com a poluição ambiental pelo descarte de plásticos comuns colocou o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis em evidência. Muitos estudos publicados reportam a produção de filmes de proteína de soja e/ou amido pelo método de *casting*, um processo de produção descontínuo, que não é compatível com o atual modelo de produção adotado na indústria de embalagens (ARANCIBIA et al., 2014; ZHU; WANG, 2020). Esta pesquisa visa a produção de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja por compressão térmica em um processo economicamente favorável, como uma etapa anterior à produção dos filmes por método contínuo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de blendas PIS/PCL com propriedades superiores de barreira à água para aplicação em embalagens plásticas descartáveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir o teor ideal de plastificantes para a obtenção da PISP.
- Avaliar a influência dos parâmetros de processo nas propriedades dos filmes.
- Desenvolver a metodologia para a produção de filmes por compressão térmica.
- Estudar a eficiência do ácido láurico como agente compatibilizante no sistema.
- Avaliar como as propriedades de barreira à água se modificam com o aumento do segundo constituinte da blenda.
- Avaliar o efeito da presença de PCL quanto à biodegradabilidade e compostabilidade da blenda PIS/PCL.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros sintéticos estão sendo gradualmente substituídos por materiais biodegradáveis, principalmente aqueles derivados de recursos naturais, devido à sua biodegradabilidade. Inovações recentes em filmes poliméricos comestíveis e/ou biodegradáveis são amplamente discutidas na literatura, apresentando melhorias em embalagens de alimentos, cirurgias, usos farmacêuticos (VIEIRA et al., 2011). Entre os materiais em ascensão se destacam os bioplásticos, materiais produzidos a partir de fontes renováveis de biomassa relacionadas a biopolímeros naturais, como carboidratos, proteínas, lascas de madeira, borracha natural, resíduos de alimentos reciclados, etc (YAMADA et al., 2020).

Com a crescente preocupação com a poluição ambiental causada por plásticos, os polímeros biodegradáveis têm muita importância, sendo considerados uma alternativa sustentável aos polímeros commodities não biodegradáveis. Polímeros biodegradáveis são materiais cujas características químicas e físicas sofrem degradação quando expostos a microrganismos, fornecendo novos caminhos para o tratamento no final da vida útil de resíduos plásticos, como digestão anaeróbica e compostagem (VINOD et al., 2020; QIN et al., 2021).

Quando a degradação de um material qualquer ocorre pela ação metabólica dos microrganismos (bactérias, fungos ou algas) existentes no meio onde o material foi disposto, o processo é chamado de Biodegradação. Para que essa colônia de microrganismos cresça usando o material como nutriente é necessário que estes sejam capazes de produzir as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Então o crescimento da colônia de microrganismos está relacionado com o tempo que o material levará até ser biodegradado (PAOLI, 2009).

O mecanismo de biodegradação de polímeros costuma ocorrer em duas etapas, fragmentação e mineralização. As reações que ocorrem em cada etapa, não dependem apenas da natureza do polímero, mas também do ambiente em que ele sofrerá degradação e dos microrganismos envolvidos. Devido ao tamanho e à natureza insolúvel das macromoléculas, a primeira etapa da biodegradação geralmente ocorre fora da célula, por reações bióticas ou abióticas ou então por ação de enzimas extracelulares (NATH; BHATTACHARYYA; DAS, 2020).

A fragmentação biótica ocorre pela ação de enzimas extracelulares atuando tanto endo (clivagem aleatória nas ligações internas das cadeias poliméricas) quanto exo (clivagem sequencial nas unidades monoméricas terminais da cadeia principal). Uma vez formados fragmentos oligoméricos ou monoméricos de tamanho suficientemente pequeno, eles são transportados para a célula onde serão mineralizados. Nesse estágio, a célula geralmente obtém energia metabólica através do processo de mineralização. Os produtos desse processo, além do trifosfato de

adenosina (ATP), são gases, água, sais minerais e biomassa (ZEE, 2005).

Vários tipos de polímeros biodegradáveis são sintetizados, já outros se formam em ambientes naturais durante o período de crescimento dos organismos. De acordo com o processo de obtenção, os polímeros biodegradáveis podem ser separados em quatro grupos, classificados como exibido na Figura 1 (VIEIRA et al., 2011; NATH; BHATTACHARYYA; DAS, 2020).

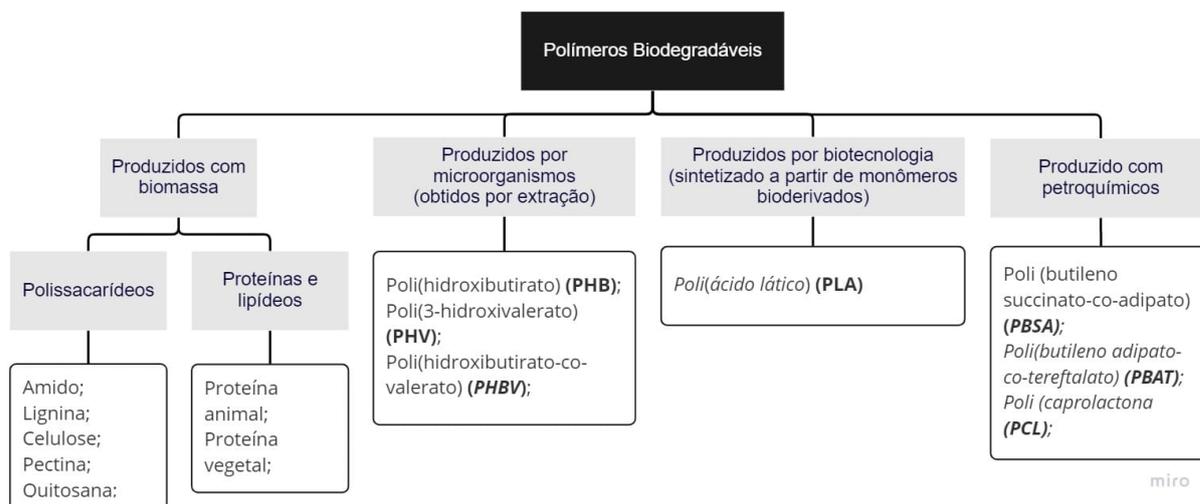


Figura 1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis.

Adaptado de Nath, Bhattacharyya e Das (2020).

O poli(ácido láctico) (PLA) e os poli(hidroxi-alcanoatos) (PHAs) são polímeros biodegradáveis derivados de matéria-prima renovável. Enquanto os polímeros de poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e policaprolactona (PCL) são produzidos a partir de moléculas petroquímicas, indicando que o conceito de “biodegradável” não é baseado na origem do material, mas em estruturas poliméricas específicas que possibilitam as reações de biodegradação (QIN et al., 2021).

Entre os polímeros naturais, alguns materiais como a seda e lã (compostos por misturas de proteínas de origem animal) e o linho e algodão (formado pela celulose) são utilizados na sua forma nativa – fibras (HANNELLY, 2019). Outros polímeros naturais necessitam ser processados, assim como é feito com os polímeros sintéticos usuais, para a obtenção de um produto final. Em vários casos existem fatores que limitam a aplicabilidade de algumas das técnicas convencionais de processamento na transformação de polímeros naturais, sendo necessário a adaptação da técnica e/ou o uso de plastificantes e outros aditivos (OLATUNJI, 2016).

3.1.1 Proteína de soja

As proteínas são polímeros formados essencialmente a partir de 20 aminoácidos primários, resultando em muitas possibilidades de ligações e estruturas, que caracterizam materiais

com propriedades complexas e variadas (ROUILLY; RIGAL, 2006). As proteínas podem ser classificadas de acordo com sua forma, tamanho, solubilidade, composição e função. Quanto a sua forma e tamanho as proteínas são divididas em globulares e fibrosas. As proteínas globulares são solúveis em água e por isso bastante frágeis na natureza, já as proteínas fibrosas são insolúveis em água e conseqüentemente mais resistentes, por isso são encontradas em tecidos estruturais (OLATUNJI, 2016).

Assim como as moléculas poliméricas, as proteínas podem ser descritas em termos de níveis de organização, como ilustrado pela Figura 2. A estrutura primária de uma proteína corresponde à sequência de aminoácidos da cadeia polipeptídica. A estrutura secundária se refere ao arranjo espacial dos átomos de um esqueleto polipeptídico, sem levar em consideração a conformação das cadeias laterais. A estrutura terciária representa o arranjo tridimensional do polipeptídeo inteiro. Quando uma proteína é composta por duas ou mais cadeias polipeptídicas, também chamadas de subunidades, o arranjo espacial dessas subunidades é chamado de estrutura quaternária (VOET; VOET; PRATT, 2014).

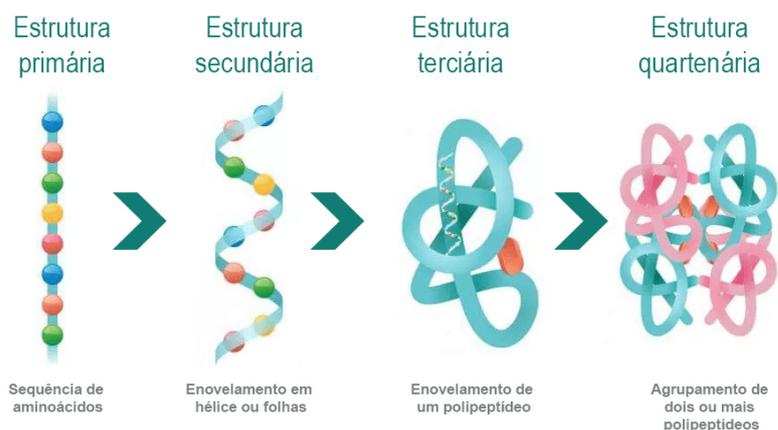


Figura 2 – Representação genérica dos níveis estruturais de uma proteína.

A soja é um dos grãos mais cultivados no mundo, sendo majoritariamente utilizada como matéria prima para a obtenção de óleo vegetal. A soja desengordurada, subproduto gerado durante a fabricação do óleo, é rica em proteínas. Embora parte da soja desengordurada tenha aplicação na alimentação humana e animal, a maior parte é descartada como resíduo industrial em todo o mundo (SONG et al., 2011; YAMADA et al., 2020).

Os produtos obtidos a partir dos grãos de soja apresentam teor de proteína entre 40 e 90% e podem ser encontrados na forma de proteína texturizada de soja (PTS), proteína concentrada de soja (PCS) e proteína isolada de soja (PIS). A Tabela 1 traz a composição de cada produto. A forma mais pura da proteína de soja, a PIS, é produzida a partir da remoção da gordura e dos componentes não proteicos dos grãos de soja, concentrando, no mínimo, 88% de proteínas (SABAN, 2016).

Tabela 1 – Composição dos diferentes produtos proteicos da soja (g/100 g).

Componentes (g/100 g)	PTS	PCS	PIS
Água	7,3	5,8	4,9
Carboidratos	38,4	25,4	0,0
Proteínas	51,5	63,6	88,3
Lipídios Totais	1,2	0,5	3,4
Fibras Alimentares	4,3	5,5	0,0

As globulinas são as principais proteínas da soja. Quando submetidas à ultracentrifugação as proteínas se separam em quatro frações de acordo com a sua velocidade de sedimentação, 2S, 7S, 11S e 15S. Nenhuma dessas frações é homogênea, mas sim uma mistura de proteínas. A proteína de soja é composta majoritariamente pelas globulinas 11S (40%) e 7S (35%), que consistem em mais de 20 aminoácidos diferentes, incluindo lisina, leucina, fenilalanina, tirosina, ácido aspártico e glutâmico, etc (SONG et al., 2011; CHEN et al., 2021a). A Tabela 2 traz a composição dos aminoácidos que compõem a PIS.

As globulinas 7S, chamadas de β -conglucina, constituem 85% da proteína 7S. A β -conglucina consiste em 4-6 componentes diferentes. Da mesma forma, as globulinas 11S, também chamadas de glicina, constituem 85% da proteína 11S. A glicina é composta por seis subunidades ácidas e seis subunidades básicas. As subunidades básicas têm maiores teores de aminoácidos hidrofóbicos do que as subunidades ácidas. Ambas as proteínas 7S e 11S têm estruturas quaternárias com ligações dissulfeto unindo subunidades polipeptídicas (LACERDA, 2008; CHEN et al., 2021a).

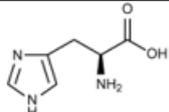
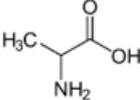
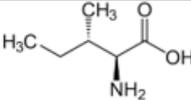
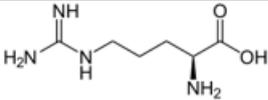
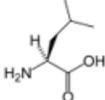
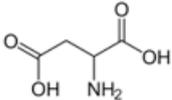
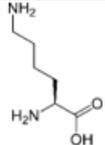
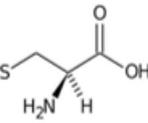
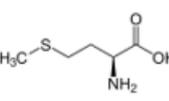
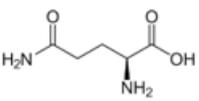
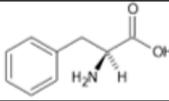
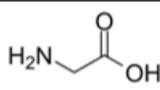
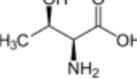
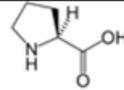
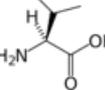
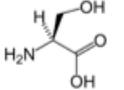
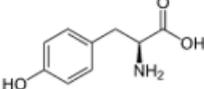
As proteínas podem ser modificadas por métodos físicos, químicos e enzimáticos. A modificação resulta em mudanças estruturais ou conformacionais da estrutura nativa sem que ocorra alteração da sequência de aminoácidos. Modificações que alteram a estrutura secundária, terciária ou quaternária de uma molécula de proteína são chamadas de modificações de desnaturação. A estrutura compacta da proteína se desdobra durante a desnaturação, que é acompanhada pela quebra e rearranjo das interações intermoleculares e intramoleculares (SUN, 2013).

O alto teor de proteína da PIS faz com que esse material tenha uma maior capacidade de formação de filme. Os filmes a base de PIS são mais claros, suaves e flexíveis em comparação com outros filmes à base de proteínas vegetais e possuem propriedades de barreira a gases superiores em comparação com os filmes preparados a partir de lipídios e amidos. Em contrapartida, os filmes de PIS não apresentam propriedades mecânicas satisfatórias ou propriedades de barreira ao vapor d'água em condições práticas de uso, devido a hidrofobicidade inerente das cadeias da proteína. Por isso uma variedade de métodos de modificação a nível superficial até estrutural tem sido estudados a fim de se superar as limitações dos materiais baseados em PIS (SONG et al., 2011).

Estudos recentes mostraram que a proteína de soja pode ser usada como componente

plástico na composição de blendas, mas antes da composição, a PCS deve ser misturada com plastificante e outros aditivos. A proteína de soja plastificada pode ser processada como um termoplástico após a plastificação (CHEN et al., 2021a). Há estudos que relatam a melhorias de propriedades físicas e mecânicas dos plásticos de proteína de soja em blendas com PLA, PCL e PBSA (VINOD et al., 2020).

Tabela 2 – Aminoácidos componentes da proteína isolada de soja.

Aminoácidos Essenciais (g/100 g)	Estrutura	Aminoácidos Não Essenciais (g/100 g)	Estrutura
Histidina 0,187 ± 0,002		Alanina 0,94 ± 0,003	
Isoleucina 0,073 ± 0,003		Arginina 0,489 ± 0,003	
Leucina 5,185 ± 0,113		Asparagina 0,347 ± 0,002	
Lisina 5,034 ± 0,341		Cistina 4,884 ± 0,005	
Metionina 0,124 ± 0,040		Glutamina 10,950 ± 0,030	
Fenilalanina 0,246 ± 0,112		Glicina 0,285 ± 0,006	
Treonina 0,565 ± 0,005		Prolina 0,311 ± 0,003	
Valina 0,576 ± 0,002		Serina 0,345 ± 0,004	
		Tirosina 1,245 ± 0,10	

Adaptado de Syida et al. (2018).

3.1.1.1 Filmes de proteína de soja

A disponibilidade de matéria prima e biodegradabilidade fazem dos filmes à base de proteína de soja, candidatos à substituição dos polímeros sintéticos não biodegradáveis. No entanto, um conjunto de requisitos mínimos de projeto, incluindo uma adequada resistência mecânica e alongamento na ruptura, boas propriedades mecânicas em relação ao envelhecimento durante a vida útil do material, baixa sensibilidade à umidade, ação antimicrobiana e capacidade de biodegradar em compostagem devem ser atendidos. Para atingir essas propriedades,

alguns aditivos especiais podem ser necessários, como agentes antibacterianos, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, etc (TIAN et al., 2018).

As propriedades físico-químicas e termomecânicas dos biopolímeros são controladas por fatores como a mistura dos componentes, tipos de plastificantes e reforço utilizados. Os plastificantes desempenham um papel importante no processamento dos polímeros naturais. A compatibilidade é o principal problema enfrentado pelo plastificante e biopolímero sendo governada, principalmente, por fatores como solubilidade, constante dielétrica, polaridade e ligações intermoleculares. Em muitos casos, os plastificantes são utilizados como aditivos de processamento, pois possuem a capacidade de reduzir a viscosidade, facilitar a dispersão de cargas, reduzir a geração de calor, facilitar o escoamento e desmolde. O grau de plasticidade dos biopolímeros é regido pela estrutura química, composição química, grupos funcionais e massa molecular (VINOD et al., 2020).

Em geral, os plastificantes são líquidos de alta temperatura de ebulição com massa molecular média entre 300 e 600 g/mol, e cadeias carbônicas lineares ou cíclicas com 14 a 40 carbonos. O pequeno tamanho das moléculas do plastificante permite que ele ocupe espaços intermoleculares entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças secundárias entre elas. Os plastificantes alteram a organização molecular tridimensional dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular modificando as ligações de hidrogênio entre as cadeias. Como consequência, observa-se um aumento no volume livre e, conseqüentemente, aumento da mobilidade molecular. Assim, o grau de plasticidade dos polímeros é amplamente dependente da estrutura química do plastificante, incluindo sua composição química, massa molecular e grupos funcionais (VIEIRA et al., 2011).

Os plastificantes desempenham um papel crítico no processamento dos plásticos a base de proteína de soja, seja em blendas ou o biopolímero puro. A água é o plastificante mais eficaz e indispensável para o processamento da proteína de soja. Segundo Song et al. (2011) o aumento da concentração de água em filmes PCS e PIS moldados por compressão acompanha o aumento do módulo elástico do material. No entanto, como a água evapora durante o processamento e armazenamento, ela não é retida dentro do material (CHEN; ZHANG, 2012). Além da água, os plastificantes mais utilizados são os polióis, mono, di e oligossacarídeos. Os polióis são conhecidos pela eficácia em plastificar polímeros hidrofílicos, por isso o glicerol (GLI) é empregado na maioria dos filmes de hidrocoloides. O GLI é uma molécula altamente higroscópica que é adicionado às soluções formadoras de filme para reduzir a fragilidade do material (VIEIRA et al., 2011). Embora existam vários estudos no processamento de biofilmes utilizando polióis, este grupo de plastificantes possuem aplicações limitadas. Por isso é essencial explorar novos tipos de biofilmes, plastificantes e estabilizantes com mais estabilidade estrutural para embalagens sustentáveis (VINOD et al., 2020).

Aguilar et al. (2020) estudou o efeito de diferentes plastificantes nas propriedades de biopolímeros a base de PIS, processados por injeção. Glicerina (GLI), etilenoglicol (EG), dietile-

noglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) foram usados como agentes plastificantes totalizando 45% da massa de cada formulação. Dependendo da natureza do polioliol empregado, um amplo espectro de desempenho mecânico foi observado, indo de um comportamento frágil, quase sem deformação plástica quando o TEG é usado, a uma resposta quase elastomérica com um módulo de elástico muito menor, quando o EG plastifica o sistema. O uso de EG e DEG como plastificantes, limitou os parâmetros de processamento, devido à volatilidade destes materiais. A escolha entre TEG ou GLI, como plastificantes, estaria nas propriedades físicas e termomecânicas necessárias para a aplicação a ser perseguida. O TEG apresenta resultados promissores como plastificante para as aplicações que envolvam a absorção de água, já o GLI proporciona maior capacidade de deformação e transparência.

Os métodos de processamento termo-mecânico e o método de *casting* (via úmida) demonstraram potencial para a obtenção de filmes Garrido et al. (2016b). observaram que os filmes de proteína isolada de soja obtidos pelo método de *casting* apresentaram valores de ângulo de contato com água superiores aos dos filmes obtidos por compressão térmica. Sugerindo que o maior tempo de processamento, no método de *casting*, é favorável ao rearranjo das cadeias de proteínas e a exposição de grupos hidrofóbicos das porções apolares em direção a superfície. O mesmo estudo também destacou que o uso de temperaturas de processamento mais elevadas durante a compressão dos filmes de proteína, provoca maior grau de desnaturação o que facilita a interação entre a proteína e plastificantes, aumentando a reticulação física, reduzindo a absorção de umidade e levando a menores valores de umidade intrínseca. Embora as duas técnicas contem com singularidades, Jerez et al. (2007) destaca que a simplicidade da mistura mecânica da proteína com o plastificante torna a fabricação de biopolímeros mais fácil e rápida. Além disso, os materiais moldados por compressão apresentam uma ampla gama de características mecânicas e propriedades de superfície, dependendo dos parâmetros de processamento empregados.

Os métodos de modificação física da proteína de soja envolvem principalmente tratamentos de calor e pressão. O calor fornece à proteína energia térmica suficiente para romper as interações hidrofóbicas promovendo a desnaturação das subunidades. A dissociação e o desdobramento da cadeia peptídica expõem esses grupos hidrofóbicos anteriormente contidos na área de contato entre as subunidades ou no interior das moléculas dobradas. Já foi relatado que a proteína de soja se dissocia e coagula sob alta pressão, assim o material passa a exibir grandes regiões hidrofóbicas e alta viscosidade (SUN, 2013).

A moldagem de filmes por compressão pode ser empregada na formação de filmes à base de proteínas. A variedade de propriedades mecânicas e de barreira à água dependem da formulação e das condições de processamento utilizadas. O processamento por compressão térmica é uma tecnologia adequada para investigar as propriedades termoplásticas de proteínas plastificadas, bem como as propriedades dos filmes resultantes. A moldagem por compressão também pode servir como um passo em direção ao uso de uma tecnologia mais contínua e de alta velocidade para a fabricação de filmes, como a extrusão (HERNANDEZ-IZQUIERDO;

KROCHTA, 2008).

Existem duas desvantagens que restringem o termoprocessamento da proteína de soja. Em primeiro lugar, a proteína de soja pura tem baixa fluidez no estado fundido e a temperatura de processamento não pode se aproximar de 200°C, temperatura que se inicia a decomposição da proteína. Em segundo lugar, os plásticos de proteína de soja pura, sem aditivos são muito quebradiços o que reduz seu valor de uso (TIAN et al., 2018).

3.1.2 Policaprolactona (PCL)

A Policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático de grande interesse, pois pode ser obtido através da polimerização por abertura de anel de uma unidade monomérica relativamente barata a ϵ -caprolactona, como mostrado na Figura 3 (OLATUNJI, 2016). O PCL, é um polímero semicristalino com temperatura de fusão entre 59 e 64 °C. A temperatura de transição vítrea (T_g) é de -60 °C. O PCL apresenta um módulo elástico relativamente baixo (0.4 GPa) e alta deformação até a ruptura podendo alcançar até 700% de alongação (LENDLEIN; SISSON, 2011).

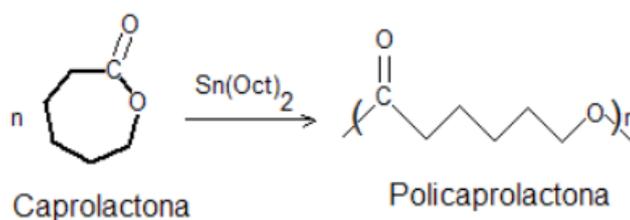


Figura 3 – Reação de polimerização da policaprolactona com octoato de estanho como catalizador.

Apesar de ser um poliéster sintético de origem fóssil, a estrutura do PCL lembra a cutina, um poliéster natural produzido por plantas. Assim, é provável que existam muitos organismos capazes de degradar a macromolécula (MÜLLER, 2005). Os poliésteres alifáticos sintéticos possuem propriedades favoráveis à fabricação de diferentes produtos compostáveis como embalagens, filmes flexíveis e utensílios descartáveis.

Segundo Tian et al. (2018), a mistura de proteína de soja com PCL melhorou a sensibilidade mecânica e hídrica dos materiais proteicos à base de soja. Certos compatibilizantes foram necessários devido à alta diferença de hidrofobicidade dos dois componentes.

3.2 BLENDA POLIMÉRICAS

Blenda polimérica é uma mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja reação química entre eles. Essa mistura é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, se comparada à síntese de novos polímeros, cujo custo é mais elevado.

Ao realizar a seleção dos polímeros para a produção de uma blenda a miscibilidade e a compatibilidade entre as fases deve ser considerada, pois os dois fatores norteiam o desenvolvimento e a aplicação de novos materiais poliméricos (QUENTAL et al., 2010).

As blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. A blenda miscível (monofásica) trata-se de uma mistura homogênea que possui características dependentes da composição e fatores externos, como a temperatura e pressão. Quando dois polímeros são misturados, o resultado mais comum é a obtenção de uma mistura heterogênea. Em uma mistura monofásica, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda (QUENTAL et al., 2010).

Polímeros termodinamicamente miscíveis deve se misturar a nível molecular em um processo de mistura que resulta em uma energia livre de Gibbs negativa, conforme verificado na Equação 3.1 sob temperatura absoluta e pressão constantes.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m < 0 \quad (3.1)$$

Sendo (ΔG_m) a variação na energia livre, (ΔH_m) variação de entropia e (ΔS_m) variação da entalpia de mistura. Apenas satisfazer a Equação 3.1 não garante a miscibilidade da blenda. Misturas monofásicas só são estáveis termodinamicamente se a Equação 3.2 também é obedecida.

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (3.2)$$

Sendo ϕ_i a fração volumétrica do polímero “i” na mistura. Quando a Equação 3.2 é satisfeita para toda a faixa de composição, a blenda é dita miscível, caso contrário ela é imiscível. Alguns autores consideram que uma blenda parcialmente miscível satisfaz esta condição somente em algumas composições (QUENTAL et al., 2010).

Em blendas imiscíveis, tem-se um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes. Algumas propriedades de uma das fases, podem ser camufladas pelas propriedades do outra fase (QUENTAL et al., 2010). No caso da mistura heterogênea, o grau de interação química entre as fases, depende da compatibilidade entre os componentes. A interação entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária, ou seja, intermolecular (CANEVAROLO, 2010).

Em alguns casos, algumas propriedades de blendas, miscível ou imiscível, podem ser melhores que aquelas dos polímeros puros. Este sinergismo é difícil de prever e ocorrer, sendo muitas vezes observada a adição de um terceiro componente a blendas imiscíveis, conhecido como compatibilizante, que atua na interface melhorando as propriedades das blendas. Os compatibilizantes são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação

de uma interfase entre os componentes da blenda (PAOLI, 2009; QUENTAL et al., 2010). Embora a formação de blendas seja uma maneira fácil e eficaz de preparar materiais poliméricos multifásicos, a adesão interfacial entre as fases da blenda é sempre um problema que precisa ser resolvido ao usar o método. Por isso agentes compatibilizantes são frequentemente necessários para obter blendas de alto desempenho. (SONG et al., 2011).

O termo compatibilidade está sujeito a diversas interpretações na literatura. Algumas vezes polímeros compatíveis são definidos como aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando em uma blenda. Outra interpretação é de que a compatibilidade ocorre quando a mistura de dois polímeros atinge determinadas propriedades físicas desejadas. De forma geral, a blenda pode ser considerada compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade. Assim, o conceito de compatibilidade é subjetivo, enquanto miscibilidade é objetivo (QUENTAL et al., 2010).

A compatibilização de blendas envolve principalmente a redução da tensão interfacial (e consequente aumento da adesão interfacial) e a estabilização morfológica das fases durante o subsequente processamento. A redução da tensão interfacial causa a diminuição do tamanho de partícula da fase dispersa, estabilização da fase dispersa através da supressão da coalescência e melhora da transferência de esforços entre as fases (CHEN; ZHANG, 2012; BERNARDES, 2020).

A energia de superfície é um fenômeno de superfície decorrente da diferença de magnitude das interações interatômicas (ou intermoleculares) entre os átomos/moléculas das camadas mais superficiais com as do interior. A medição do ângulo de contato (θ), o ângulo formado por uma gota de líquido sobre um substrato sólido, é um dos métodos mais empregados na avaliação da energia de superfície. A Figura 4, mostra o posicionamento da gota em um sistema multifásico composto pela gota, o substrato sólido e o ar. As três fases interagem entre si através da interface que separa seus domínios, a magnitude dessa interação é expressa pela tensão interfacial (γ_{ij}). Assim, no sistema multifásico, há a presença das tensões interfaciais entre a superfície do sólido com o vapor (γ_{SV} , a energia de superfície do sólido), do sólido com o líquido (γ_{SL}) e do líquido com o vapor (γ_{LV} , a tensão superficial do líquido) (BERNARDES, 2020).

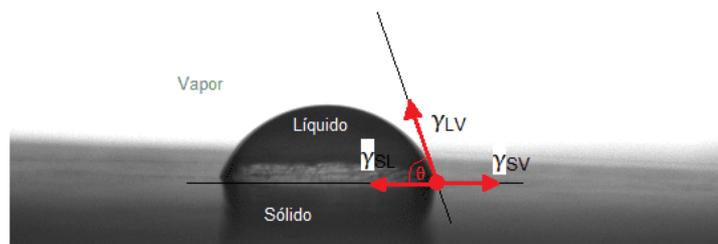


Figura 4 – Representação gráfica das tensões interfaciais e suas respectivas interfaces para uma gota séssil sobre uma superfície sólida em equilíbrio com o vapor.

A magnitude do valor θ pode ser calculado pela Equação de Young 3.3.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} \times \cos \theta + \gamma_{SV} \quad (3.3)$$

A magnitude do valor θ traz informações sobre a interação intermolecular do líquido com o substrato, a molhabilidade. Se $\cos \theta$ é positivo, então $\theta < 90^\circ$ e a gota se espalha sobre o substrato. Isso ocorre para sólidos de alta energia de superfície (como os metais), ou líquidos de baixa tensão superficial. Se $\cos \theta$ é negativo, então $\theta > 90^\circ$ e a gota resiste ao espalhamento. Isso ocorre para sólidos com baixa energia de superfície ou líquidos com alta tensão superficial (como a água) (SPOONER, 2020).

A Equação de Young-Dupré apresenta algumas limitações, pois ignora a magnitude das interações intermoleculares existentes no substrato e no líquido, bem como os tipos de interações intermoleculares possíveis (BERNARDES, 2020). Assim, Wu (2007) propôs um modelo mais adequado aos sistemas de baixa energia, que permite calcular a energia de superfície do substrato (γ_{SL}) e a tensão superficial do líquido (γ_{LV}) pela decomposição destes em seus respectivos componentes polar e disperso.

No modelo de Wu (Equação 3.4) o componente polar se refere às interações intermoleculares fortes e o componente disperso é relacionado às interações intermoleculares fracas, portanto a energia de superfície do sólido (γ_{SV}) pode ser reescrita como a soma de suas componentes polar (γ^P) e dispersa (γ^D), conforme a Equação 3.5. No modelo de Wu, a tensão superficial do líquido de teste também é computada como a soma das duas componentes polar e dispersa.

$$(1 + \cos \theta) \times \gamma_{LV} = 4 \times \left(\frac{\gamma_S^D \times \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \times \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right) \quad (3.4)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma^P + \gamma^D \quad (3.5)$$

No caso das blendas poliméricas, a energia de superfície de polímero, decomposta em suas componentes polar e dispersa é usada para calcular a energia da interface entre as duas fases A e B. Há dois métodos principalmente utilizados, a Equação da média harmônica (3.6) e Equação da média geométrica geométrica (3.6).

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4 \times \left(\frac{\gamma_A^D \times \gamma_B^D}{\gamma_A^D + \gamma_B^D} + \frac{\gamma_A^P \times \gamma_B^P}{\gamma_A^P + \gamma_B^P} \right) \quad (3.6)$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \times \left(\sqrt{\gamma_A^D \times \gamma_B^D} + \sqrt{\gamma_A^P \times \gamma_B^P} \right) \quad (3.7)$$

Deve-se notar que a abordagem de média harmônica é mais frequentemente aplicada entre materiais de baixa energia de superfície, enquanto a equação da média geométrica é mais precisa quando empregada entre um material de baixa energia e um material de alta energia (ZHANG et al., 2021).

A tensão interfacial representa a energia livre total de cada molécula localizada na interface entre dois materiais imiscíveis. Portanto, quanto menor for a energia interfacial maior será a difusão entre as fases e a compatibilidade (RASHMI; LOUX; PRASHANTHA, 2017). Outra informação que pode ser retirada a partir da energia de superfície de cada componente da blenda é o trabalho teórico de adesão (W_{AB}), Equação 3.8. W_{AB} é o trabalho necessário para separar reversivelmente duas fases sólidas. Pelo método da média harmônica, W_{AB} pode ser calculado pela Equação 3.9 (RASHMI; LOUX; PRASHANTHA, 2017).

$$W_{AB} = (\gamma_A + \gamma_B) - \gamma_{AB} \quad (3.8)$$

$$W_{AB} = 4 \times \left(\frac{\gamma_A^D \times \gamma_B^D}{\gamma_A^D + \gamma_B^D} + \frac{\gamma_A^P \times \gamma_B^P}{\gamma_A^P + \gamma_B^P} \right) \quad (3.9)$$

3.2.1 Blendas poliméricas de proteína de soja com outros polímeros biodegradáveis

Materiais a base de PIS sem a adição de componentes secundários não apresentam propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias para aplicação industrial. Por isso a formação de blendas é considerada uma metodologia promissora para obtenção de materiais baseados em PIS com propriedades superiores. Até agora, a proteína de soja foi misturada com diferentes plastificantes e polímeros biodegradáveis para alcançar as propriedades desejadas (SONG et al., 2011).

Para melhorar a compatibilidade entre os componentes da blenda PIS/PCL, pequenas moléculas reativas, como diisocianato de metileno difenil (MDI) e tolueno-2,4-diisocianato (TDI) podem ser usados como compatibilizantes. Óleo de coco e PEG 400 (polietileno glicol de baixa massa molecular) também já foram estudados como plastificantes do sistema. O óleo de coco, provou-se ser um plastificante e compatibilizante eficaz para blendas de PIS/PCL, e os efeitos da concentração do aditivo nas propriedades mecânicas, propriedades de adesão e biodegradabilidade têm sido investigados por diversos autores (SONG et al., 2011).

Hong et al. (2009) também estudaram a compatibilização da PIS com o PCL pela adição de diferentes teores de óleo de coco. Foi relatado que o aumento da concentração de compatibilizante foi acompanhado pelo aumento da elongação à ruptura. Embora tenha ocorrido mudanças na hidrofobicidade e biodegradação do material, o comportamento foi atribuído a quantidade de PIS nas formulações. Se concluiu que o óleo de coco é um aditivo versátil agindo como compatibilizante e também plastificante do sistema.

Martins (2020) produziu blendas com amido termoplástico (TPS). Foram investigadas blendas binárias de TPS/PCS e TPS/PP e ternárias de TPS/CS/PP preparadas por processamento termomecânico e compatibilizada por diferentes ácidos graxos. Foi reportado que nas condições de processamento adotadas (temperatura próxima a 165 °C) a PCS sofreu reticulação. Os ácidos graxos não mostraram efeito compatibilizante nas blendas binárias, mas nas blendas ternárias com a adição de ácido foi observado um efeito tenacificante pela adição da proteína de soja. As blendas ternárias com ácido mirístico (14 carbonos) apresentaram os melhores valores de resistência ao impacto. A biodegradação das blendas com PCS foi favorecida, apresentando maior perda de massa e geração de gás carbônico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A proteína isolada de soja (Bremil, Brasil) foi utilizada para formar a matriz polimérica dos filmes plásticos. Glicerina (Dinâmica, Brasil) e água destilada foram utilizadas como plastificante da PIS. A policaprolactona (CAPA6500, Ingevity, EUA), gentilmente cedida pela empresa Arteccla Química, foi usada na composição de blendas com a PIS. De acordo com o fabricante, o PCL tem T_m entre 58 e 60°C e índice de fluidez entre 7,90 e 5,90 quando ensaiado a 2,16 kg e 160°C. O ácido láurico (Dinâmica, Brasil) foi empregado como agente compatibilizante, e possui massa molar 200,32 e T_f entre 43 e 45°C.

4.2 METODOLOGIA

A metodologia usada para a elaboração deste trabalho foi dividida em duas partes. A Parte I envolveu os estudos preliminares para desenvolver o procedimento de operação padrão para a plastificação e processabilidade da PIS em filmes. A Parte II, foi voltada para o estudo da compatibilização e caracterização das blendas formadas pela PISP e PCL.

4.2.1 PARTE I - Estudo da processabilidade da PIS

A primeira parte deste estudo foi dividida em três etapas como exibido na Figura 5. Na etapa A a proteína isolada de soja foi plastificada com diferentes teores de glicerol a fim de se definir a quantidade necessária do plastificante para viabilizar o termo processamento da PIS em filmes. Na etapa B uma única formulação, contendo 40% de PIS, 30% de água e 30% de glicerol foi misturada sob as temperaturas de 70 e 90 °C. Na etapa C o teor de glicerol foi fixado em 30% e formulações com diferentes quantidades de água (5, 10, 15, 20, 25 e 30%) foram preparadas. Por último, as amostras das três etapas foram prensadas a 150 e 180°C para analisar a relação entre a temperatura de prensagem e as propriedades apresentadas pelos filmes.

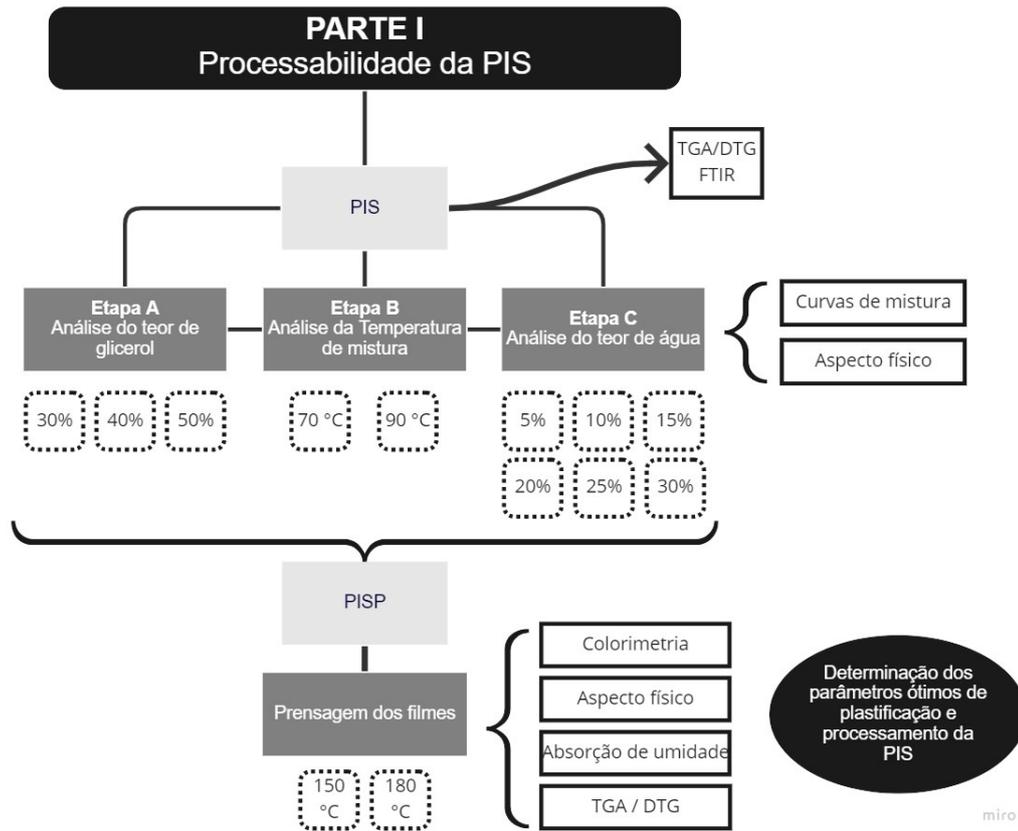


Figura 5 – Fluxo de trabalho para a realização dos estudos da Parte I.

4.2.1.1 Processamento e obtenção dos filmes de PIS

No processo de plastificação da PIS, glicerol e diferentes teores de água, foram misturadas manualmente até a obtenção de um farelo homogêneo. As formulações foram então armazenadas em frasco hermético, sob temperatura ambiente (25°C) por 24 h antes do processamento para garantir a melhor umectação da PIS. As misturas foram então processadas em um misturador de câmara interna, Thermo Scientific Haake Rheomix OS, sob velocidade dos rotores a 60 RPM.

Os filmes foram obtidos pela compressão térmica entre duas folhas de PTFE, das amostras produzidas nas três etapas, em uma prensa hidráulica modelo SL11 (Solab científica). Foi usado dois perfis de processamento na prensagem da PIS plastificada. Os filme foram resfriados em temperatura ambiente entre duas chapas de aço. A nomenclatura das amostras, composição, e parâmetros de processo são referidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura, composição e parâmetros de processamento adotados na Parte I.

Etapa	Amostra	Composição (%)			Condições de mistura		Prensagem dos filmes	
		PIS	Água	GLI	Temperatura (°C)	Tempo (min)		
A	30GLI	70	-	30	90	12	150°C; 6 toneladas; 3 min de residência; 3 min sob compressão;	180°C; 3 toneladas; 1 min de residência; 2 min sob compressão;
	40GLI	60	-	40	90	12		
	50GLI	50	-	50	90	12		
B	H2O-90	40	30	30	90	12		
	H2O-70	40	30	30	70	12		
C	5H2O	65	5	30	70	6		
	10H2O	60	10	30	70	6		
	15H2O	55	15	30	70	6		
	20H2O	50	20	30	70	6		
	25H2O	45	25	30	70	6		
	30H2O	40	30	30	70	6		

4.2.2 PARTE II – Estudo da formação das blendas de PISP/PCL

O fluxograma da parte II é exibido na Figura 6. Nesta parte do trabalho, a PIS foi plastificada seguindo a metodologia estabelecida na parte I, e recebeu a nomenclatura de PISP. No estudo da formação de blendas de PISP/PCL a tensão interfacial entre os componentes foi calculada para prever a miscibilidade do sistema. O ácido láurico (AL) foi selecionado como compatibilizante porque é o componente majoritário do óleo de coco, reportado por Hong et al. (2009) como um compatibilizante eficaz para os sistemas de PIS e PCL. Devido ao custo, origem da matéria prima e maior tempo de biodegradação, se optou por formar blendas com maior proporção da fase PISP. O ácido láurico foi adicionado às três formulações da blenda e um grupo de controle foi produzido sem o compatibilizante para avaliar a eficácia do AL como agente compatibilizante

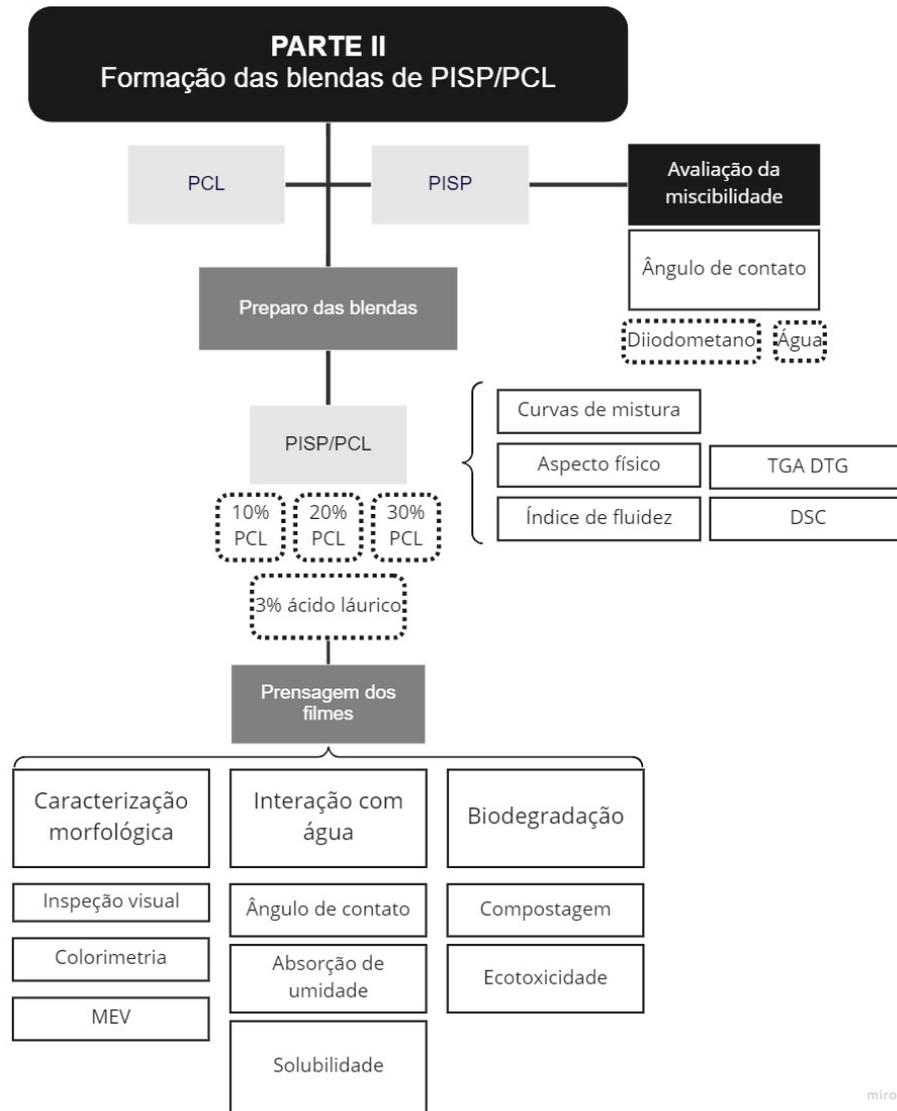


Figura 6 – Fluxo de trabalho para a realização dos estudos da Parte II.

4.2.2.1 Preparação dos filmes de blendas PISP/PCL/AL

As blendas binárias foram preparadas no misturador Haake Rheomix OS. No processo de mistura, o poliéster foi introduzido na câmara de mistura primeiro. Após a fusão do material, evidenciada pela estabilização da curva torque versus tempo, a PIS, plastificantes e ácido láurico foram adicionados à câmara. O tempo de mistura se estendeu até que a curva de torque atingisse estabilidade novamente. Todas as blendas foram misturadas a 70 °C e 60 RPM. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura adota, assim como a composição de cada grupo estudado.

Os filmes foram formados pela compressão térmica das blendas em uma prensa hidráulica modelo SL11 (Solab científica). As blendas foram prensadas entre duas folhas de PTFE a 100°C sob 3 toneladas, o tempo de residência e sob compressão foram ambos 3 min. Os filmes foram resfriados a temperatura ambiente entre duas chapas de aço.

Tabela 4 – Nomenclatura e composição das amostras estudadas na Parte II.

Amostra	Componentes				
	PCL (%)	PIS (%)	GLI (%)	H ₂ O (%)	AL (%)
PISP	-	40	30	30	-
PISP/PCL-20NC	20	32	24	24	-
PISP/PCL-10C	9,7	35	26,2	26,2	2,9
PISP/PCL-20C	19,4	31,1	23,3	23,3	2,9
PISP/PCL-30C	29,1	27,2	20,4	20,4	2,9
PCL	100	-	-	-	-

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS NAS PARTES I E II

4.3.1 Energia mecânica específica de mistura

O processamento dos componentes no misturador Haake Rheomix OS, fornece as curvas de torque versus tempo do processo de mistura. As curvas de mistura são usadas para analisar o comportamento do material durante a homogeneização. A área sob a curva está relacionada à energia absorvida pelo material durante o processamento; portanto, a energia mecânica específica (EME), expressa em kJ/kg, pode ser calculada pela Equação 4.1.(BERNARDES, 2020)

$$EME = \frac{2\pi \times N}{m} \int_{t_0}^{t_{mis}} M(t) dt \quad (4.1)$$

Onde “N” é a velocidade de rotação (RPM), “m” é a massa da amostra (g), “t” é o tempo de processamento (min) e “M(t)” corresponde à expressão de torque em função do tempo.

4.3.2 Análise Termogravimetria (TGA)

As análises Termogravimétricas foram realizadas em uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, usando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 90 mL/min. Amostras de aproximadamente 15 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 950 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10° C/min. As curvas de TGA foram analisadas a partir do software TA Universal Analysis.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infra Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro modelo Spectrum 1000 da Perkin Elmer. A realização das análises seguiu a norma ASTM E1252, foram feitas 32 leituras com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de comprimentos de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar a composição estrutural do PCL (em filme) e da PIS (em pó). As amostras em filme foram analisadas pela técnica de reflectância total atenuada (ATR), a amostra em pó foi macerada junto com KBr para a confecção da pastilha.

4.3.4 Inspeção visual

Os grânulos produzidos no misturador e os filmes obtidos por prensagem foram fotografados e catalogados entre os grupos de amostras. As diferenças no formato, coloração e aspecto superficial foram registradas em fotografia.

4.3.5 Análise Colorimétrica

A análise colorimétrica foi realizada utilizando-se o colorímetro portátil da marca BYK, de acordo com o sistema de cores CIELAB (representado na Figura 7), da Comissão Internacional de Iluminação. As cores são definidas pela luminosidade (L^*), coordenada a^* (de vermelho a verde) e coordenada b^* (de amarelo a azul). As medidas dos filmes foram feitas em quadruplicatas utilizando-se um fundo branco.

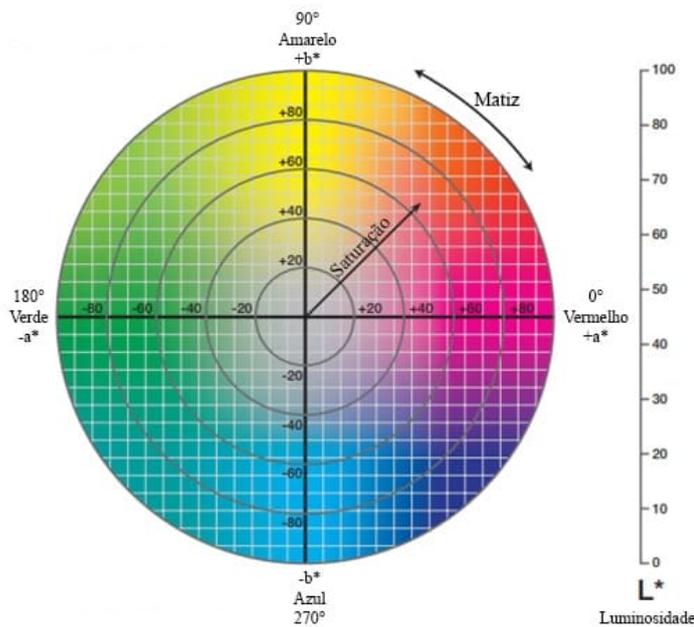


Figura 7 – Espaço de cores do sistema CIELAB.

4.3.6 Absorção de umidade

Para a determinação da absorção de umidade, filmes no formato 2x3 cm foram armazenados em estufa a 35 °C, 24 h antes do início do teste. Estas foram então pesadas e dispostas em recipientes fechados com umidade controlada por uma solução salina conforme a norma ASTM E104-02. O teste foi conduzido em um ambiente de umidade próximo a 75% UR e temperatura média de 30°C mantida por estufa. Em intervalos de tempos as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g e a diferença percentual da massa foi atribuída à umidade absorvida pelo espécime, conforme proposto na norma ASTM D5229.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NA PARTE II

4.4.1 Ângulo de contato

As medida de ângulo de contato (AC) foram feitas com água destilada e diiodometano. O AC é obtido pela observação do ângulo formado entre uma gota sésil do líquido teste e o substrato em análise. Cada gota foi fotografada após 10 segundos de residência. A medição dos ângulos de contato foi realizada pelo software Surftens 4.5 conforme a Equação 4.2. A energia de superfície do substrato foi calculada no mesmo software, através do método de Wu, adequado para sistemas de baixa energia.

$$\tan(\theta/2) = 2h/D \quad (4.2)$$

Onde “D” é o diâmetro e “h” a altura da gota.

4.4.2 Índice de fluidez

Os ensaios de índice de fluidez (IF) do PCL puro e das blendas foram realizados no equipamento CEAST Italy MeltFlow Modular line, conforme o método A da norma ASTM D1238. As blendas foram testadas com carga de 10 Kg e 4 minutos de residência. Quando o IF é conhecido em pelo menos três temperaturas diferentes, a energia de ativação do fluxo viscoso (E_a) pode ser calculada baseando-se em uma modificação da equação de Arrhenius, a Equação 4.3.

$$IF = Be^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

Onde “ E_a ” é calculado pela inclinação da reta $\ln(IF)$ versus $1/T$, “B” é uma constante, “R” é a constante dos gases (8,3 J/mol K) e “T” é a temperatura em (K).

4.4.3 Solubilidade em água

O ensaio de solubilidade foi realizado com base no método adotado por Coffferri (2020). Os filmes com dimensões de 2x3 cm, foram previamente armazenados estufa a 35°C por 24h, para eliminar a umidade superficial. Após o registro da massa inicial, as amostras foram imersas em 150 mL de água destilada e agitadas por 24h a 30°C em uma incubadora saher, modelo SL-222 da Solab Científica. Ao final do tempo de ensaio as amostras foram retiradas da água, secas por 24h em estufa a 35°C para retirada da umidade excedente. As amostras secas foram pesadas novamente. A solubilidade do filme corresponde à variação percentual da massa, calculado como a Equação 4.4.

$$\text{Solubilidade}(\%) = \frac{m_{seca}}{m_{inicial} - m_{seca}} \times 100 \quad (4.4)$$

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da superfície dos filmes foram capturadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JSM 6060 (JEOL) sob magnificação de 950x usando voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram previamente fixadas em suporte com fita condutiva de carbono e metalizadas com ouro.

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado o Calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments modelo Q20. Foram analisadas amostras com massa em torno de 4 a 6 mg. As amostras foram submetidas a rampa de aquecimento de 10 °C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. A amostra de PIS plastificada foi analisada em um aquecimento, da temperatura ambiente até 300 °C. O PCL e suas blendas foram submetidas a um aquecimento partindo da temperatura ambiente até 120 °C por 5 min, e então um segundo aquecimento foi realizado de -70 até 120 °C. Os dados analisados foram retirados do segundo aquecimento.

A análise por DSC avalia a quantidade de calor absorvido ou liberado por uma amostra durante a ocorrência de eventos térmicos, permitindo obter a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia exotérmica de cristalização (ΔH_c), entalpia endotérmica de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade dos polímeros (X_c) semicristalinos que é calculado pela Equação 4.5.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (4.5)$$

Sendo (X_c) o grau de cristalinidade expresso em %, e ΔH_f° a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino. O valor de entalpia de fusão para PCL 100% cristalino reportado por Roa et al. (2010) é 135,4 J/g.

4.4.6 Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado seguindo a norma ASTM G 160 – 12. Quadruplicatas de amostras quadradas de 5 cm de lado foram enterradas em uma floreira sujeita à intempérie natural da cidade de Porto Alegre no período de fevereiro/2022 a março/2022. As amostras foram retiradas do teste após intervalos de 8, 15, 22, 30 e 37 dias. Em cada intervalo de tempo de ensaio foi avaliada a modificação no aspecto visual das amostras para avaliar a ocorrência de degradação. O solo utilizado foi uma terra vegetal adquirida comercialmente. Para

controle do meio onde as amostras estiveram expostas foram acompanhadas a temperatura e umidade relativa durante o período de realização do ensaio. Os dados obtidos no site governamental INMET podem ser visualizados na Figura 8(a) e (b).

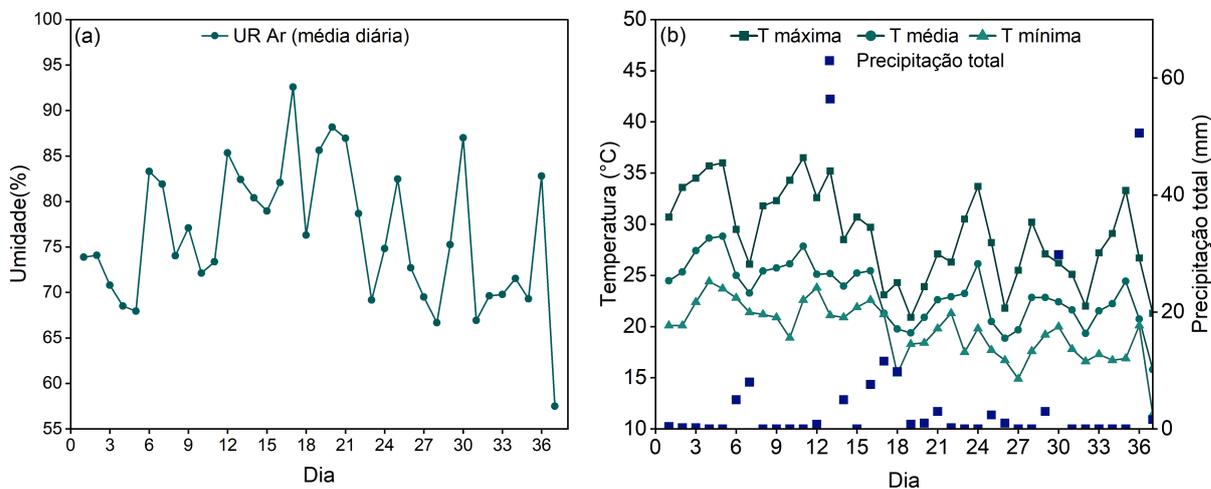


Figura 8 – Condições climáticas durante o período do teste: histórico da umidade relativa média (a) e histórico das temperaturas e precipitação (b).

4.4.7 Ecotoxicidade

A análise de ecotoxicidade com cebolas da espécie *Allium Cepa* foi realizada adaptando o método proposto por FISKESJÖ (1985). As cebolas foram colocadas em contato com soluções contendo amostras de filme de 0,1 g em tubos Falcon com 50 mL de água. O crescimento das raízes após 10 dias de teste foi comparado ao grupo de controle. O ensaio foi realizado em triplicata para cada grupo de amostras.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Quando aplicável, os resultados obtidos através das caracterizações receberam tratamento estatístico por Análise de Variância (ANOVA) e teste de Turkey para verificar as diferenças estatísticas entre os grupos. As análises foram realizadas no software OriginPro 22b, com intervalo de confiança de 95%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARTE I - PROCESSABILIDADE DA PIS

Métodos químicos físicos e enzimáticos causam mudanças conformacionais na cadeia da proteína sem comprometer a sua estrutura primária. As mudanças que alteram a estrutura secundária, terciária ou quaternária de uma molécula de proteína são chamadas de modificações de desnaturação. Através da desnaturação, a estrutura compacta da proteína se desdobra por causa da quebra das interações intermoleculares e intramoleculares.(SUN, 2013) Alguns parâmetros de processo como, temperatura, cisalhamento e pressão são capazes de desnaturar as proteínas. Assim, a primeira parte deste estudo se dedica à investigação da influência dos parâmetros de processo, e também da adição de plastificantes, sobre as propriedades dos filmes de PIS.

5.1.1 Caracterização da PIS em pó

A estrutura química da PIS usada ao longo deste trabalho foi caracterizada pela análise de FTIR, o espectro obtido é apresentado na Figura 9. A banda larga e intensa observada em 3400 cm^{-1} é atribuído aos grupos N–H e O–H, a intensidade deste sinal pode indicar a adsorção de água pela proteína. O pico em 2930 cm^{-1} corresponde aos grupos metila. Outros picos significativos como em 1655 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} pertencem ao grupamento carbonila (amida I), às ligações C–N e C–C (amida II) e às ligações N–H e C–C (amida III), respectivamente. Os eventos observados neste espectro estão de acordo com o já relatado por Zhang et al. (2018).

Para determinar as temperaturas de trabalho a serem utilizadas na transformação da PIS, foi realizada a análise de TGA da proteína isolada, as curvas geradas no teste são exibidas na Figura 10. É conhecido que o processo de degradação térmica da PIS ocorre em quatro etapas. A perda de massa da temperatura ambiente até a temperatura de 110 °C é atribuída a eliminação da umidade intrínseca ao material. Entre 110 e 250 °C se inicia o processo de desnaturação da proteína através da clivagem das ligações peptídicas entre os aminoácidos. Durante o aquecimento até 360 °C as ligações S—S, O—N e O—O são rompidas. Por último, quando a temperatura ultrapassa 360 °C , ocorre a perda brusca da massa, esse evento é atribuído à completa degradação da proteína com a formação de compostos voláteis (NANDA; NAYAK; RAO, 2007; AGUILAR et al., 2020).

A análise de TGA mostrou que a amostra possuía um teor de umidade maior do que esperado (aproximadamente 8%) causado pelas condições de armazenamento da matéria prima após aberta. A etapa da desnaturação da proteína correspondeu a uma redução da massa em torno de 4,9%. O processo de desnaturação proteica descreve a deformação estrutural de proteína. Durante a desnaturação, a estrutura tridimensional e o arranjo espacial das subunidades são

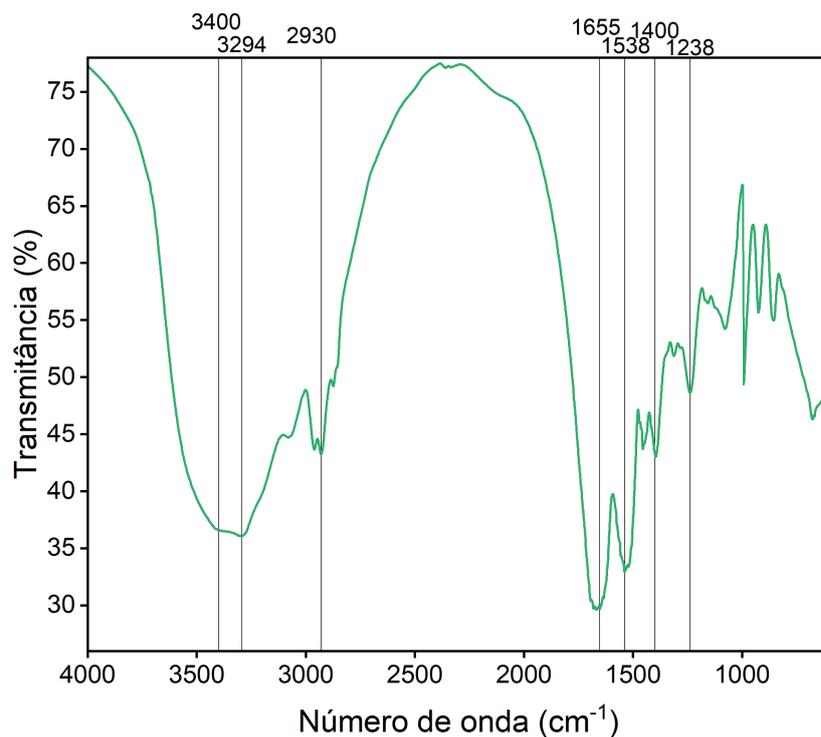


Figura 9 – Espectro FTIR (pastilha KBr) da amostra de PIS pura.

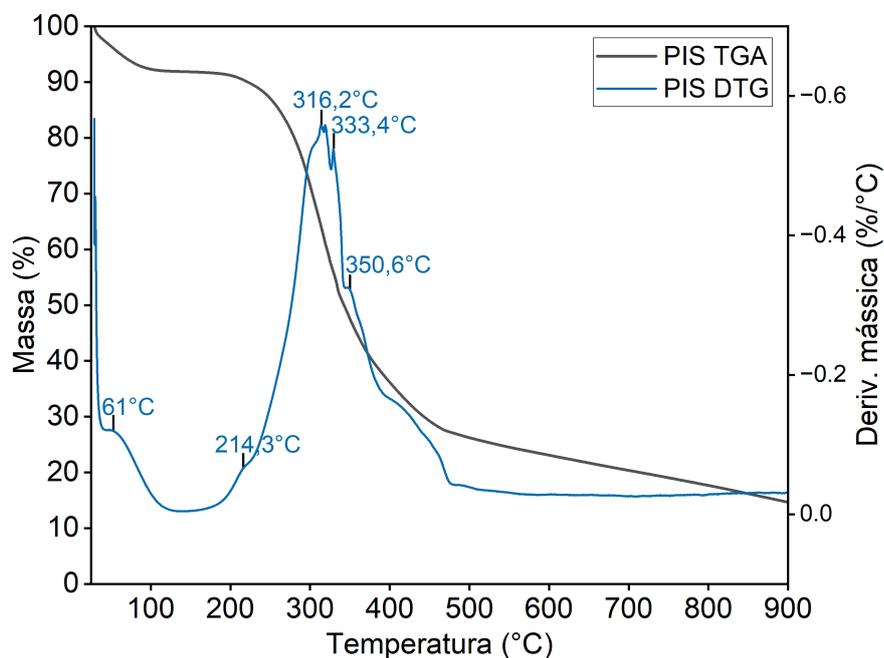


Figura 10 – Curvas da análise termo gravimétrica da amostra de PIS.

alterados, enquanto as ligações peptídicas entre os aminoácidos e portanto sua estrutura primária são mantidas. No que se refere a processabilidade da PIS em filmes, atingir a desnaturação da proteína é importante para promover maior interação entre as cadeias polipeptídicas e os plastificantes empregados. O aquecimento da PIS entre 250 a 350 °C correspondeu a perda

de 35,4% de massa da amostra, indicando que nessa faixa de temperaturas a proteína já sofre degradação severa. A quarta etapa da degradação da PIS, correspondeu à eliminação de 37,1% da massa, restando 14,6% da massa nas cinzas do teste. A partir da curva de TGA, se observa que 200 °C é a temperatura de processamento limite para a transformação da PIS, pois a partir desta temperatura danos severos são causados à proteína, de acordo com o já reportado por (TIAN et al., 2018).

Segundo Guerrero e de la Caba (2010), a modificação das propriedades da PIS é controlada por dois parâmetros: temperatura e pressão. Mudanças na temperatura e pressão causam a desnaturação da proteína, desdobrando a estrutura globular e permitindo a interação e o entrelaçamento entre as cadeias proteicas. Portanto, as interações intra e intermoleculares serão significativamente influenciadas pela temperatura e pressão de processamento empregadas. Assim na metodologia deste trabalho se optou por plastificar a PIS em um câmara de mistura que permita o controle de temperatura e obter os filmes por compressão térmica.

5.1.2 Plastificação das amostras da etapa A, B e C na câmara de mistura.

Os filmes de proteína de soja sem aditivos são quebradiços, então é importante que a PIS seja plastificada a fim de produzir filmes com boa flexibilidade. Por isso, na primeira parte deste estudo, foram elaboradas as formulações variando a quantidade de plastificantes e as condições de mistura.

As curvas de torque versus tempo das amostras investigadas nas etapas A, B e C deste trabalho são exibidas na Figura 11. A Tabela 5 reúne os dados extraídos a partir das curvas de mistura das três primeiras etapas. Durante a mistura da PIS com o plastificante, o aumento do torque está relacionado à resistência que o material apresenta frente ao escoamento e à transformação de estado sólido para o estado amorfo viscoso. O torque máximo (M_{max}) ocorre quando o material é introduzido na câmara de mistura, esse valor tende a diminuir até atingir um torque estabilizado (M_{estab}) indicando que a viscosidade do material foi estabilizada para as condições de mistura adotadas.

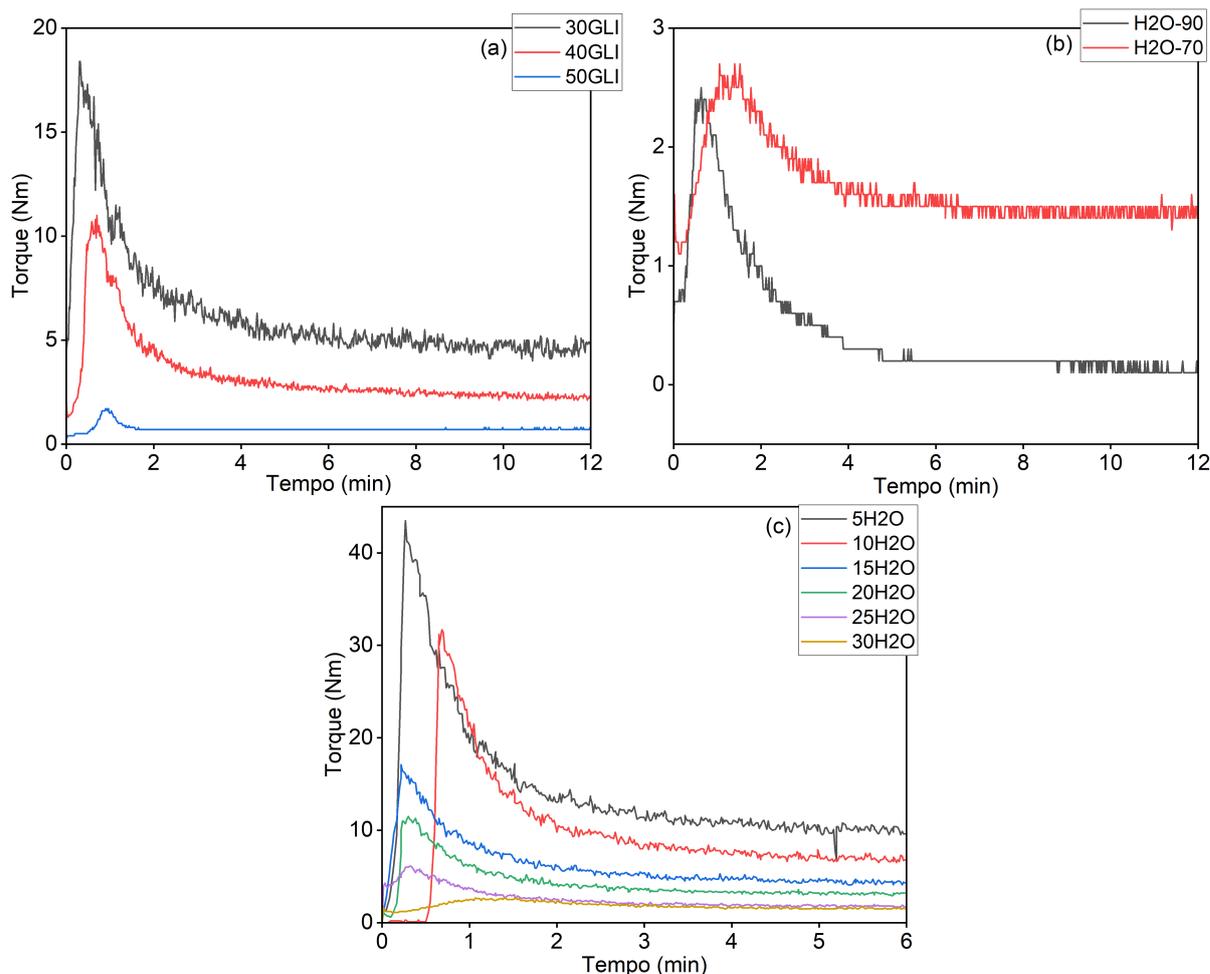


Figura 11 – Curvas de mistura (torque versus tempo) obtidas nas etapas: A – Análise do teor de glicerina (a), B – Análise da temperatura de mistura (b) e C – Avaliação do teor de água (c).

As curvas de torque da etapa A apontam que o aumento do teor de glicérol causou uma redução significativa no torque máximo da mistura M_{max} e EME. A amostra 50GLI foi caracterizada pelas menores curvas de torque entre todos os sistemas investigados na Parte I. As três composições tiveram seu comportamento estabilizado dentro de 6 minutos, apontando que o tempo de agitação adotado foi excessivo. A adição de 30% foi considerada ideal, visto que em maior concentração o GLI tornou o sistema muito fluido. Os filmes contendo 40% e 50% GLI também apresentaram exsudação do plastificante tornando-os pegajosos ao toque. Cofferrí (2020) também relatou a migração do glicérol para as superfícies dos filmes de proteína da soja quando a concentração do plastificante foi superior a 30%.

Na mistura das amostras da etapa B, os dois sistemas em estudo apresentaram o mesmo M_{max} , comportamento esperado já que ambos contam com a mesma formulação PIS/GLI/H₂O (40:30:30). No entanto, esse valor foi inferior ao M_{max} da amostra plastificada com 40% GLI na Etapa A, indício da ação da água como plastificante. Sobre a diferença de temperatura de mistura,

foi observado que a amostra H2O-90 misturada à temperatura mais alta apresentou menor M_{estab} , possível consequência da maior taxa de evaporação de água que gera volume livre na câmara de mistura. Mesmo com a adição da água os sistemas atingiram a estabilidade em 6 minutos, provando que o tempo de mistura pode ser reduzido e a degradação térmica causada durante este tempo extra evitada. Por isso, é importante apontar que as amostras H2O-70 e 30H2O das etapas B e C, respectivamente, não devem ser confundidas como o mesmo sistema. Embora elas contem com a mesma composição e apresentem a mesma magnitude de M_{max} e M_{estab} o tempo que elas permaneceram dentro da câmara de mistura difere (explicando a diferença na EME) e com isso a degradação térmica sofrida nesse processo. Nesta etapa, 70 °C foi considerado a temperatura de mistura mais apropriada. Tendo em vista que os filmes serão obtidos por compressão térmica, um nível de umidade maior nos grânulos do material é desejado.

Na etapa C a temperatura de mistura foi mantida a 70 °C. Se verificou que o aumento da quantidade de água nas formulações causa a diminuição dos valores de M_{max} , M_{estab} e EME. A água facilita o processamento da mistura por diferentes mecanismos. Primeiro, a água reduz a viscosidade do material ao interagir com as cadeias polares da proteína aumentando sua fluidez (ação plastificante). Segundo, ela pode agir aumentando a transferência de calor entre a câmara de mistura e o material, facilitando o amolecimento das cadeias. Terceiro, a água também assume a função lubrificante, reduzindo o atrito entre o material e os componentes do misturador assim, a homogeneização das misturas ocorre às custas da menor transferência de energia mecânica. Por último, o aumento da quantidade de água nas formulações ocorre em detrimento do teor de PIS. Assim a tendência à redução dos valores de torque é em parte influenciada pela menor quantidade de componentes sólidos nas composições com mais água.

Tabela 5 – Comportamento reológico das amostras das etapas A, B e C na câmara de mistura.

Etapa	Amostra	M_{max} (Nm)	M_{estab} (Nm)	EME (kJ/kg)
A	30GLI	18,4	5,1	707,8
	40GLI	11,0	2,6	372,1
	50GLI	1,1	0,7	82,3
B	H2O-90	2,5	0,2	52,7
	H2O-70	2,7	1,5	151,9
C	5H2O	43,5	10,7	645,3
	10H2O	31,7	7,4	425,9
	15H2O	17,1	5,0	281,4
	20H2O	11,5	3,4	194,5
	25H2O	6,1	1,9	116,3
	30H2O	2,7	1,6	82,4

Os grânulos de PISP das etapas A e B formados no misturador, são exibidos na Figura 12. As amostras 30GLI e 40GLI exibiram coloração escura, indicando uma possível degradação

térmica do material, atribuída ao tempo de residência na câmara de mistura por 12 minutos, onde as amostras foram submetidas a temperatura de 90 °C e força de atrito. As amostras produzidas na etapa A apresentaram pobre compactação e esfarelamento por causa das fracas forças de coesão no material. A coloração mais clara das demais amostras pode ser atribuída ao maior escoamento promovido pela GLI, que atuou reduzindo o atrito durante a mistura da formulação (c), e também pelo escoamento e efeito refrigerante causado pela adição de água em (d) e (e). Entre todas as misturas presentes na Figura 12, a amostra H2O-70 apresentou a estrutura mais coesa, característica que facilita o manuseio do material nas futuras etapas de processamentos.

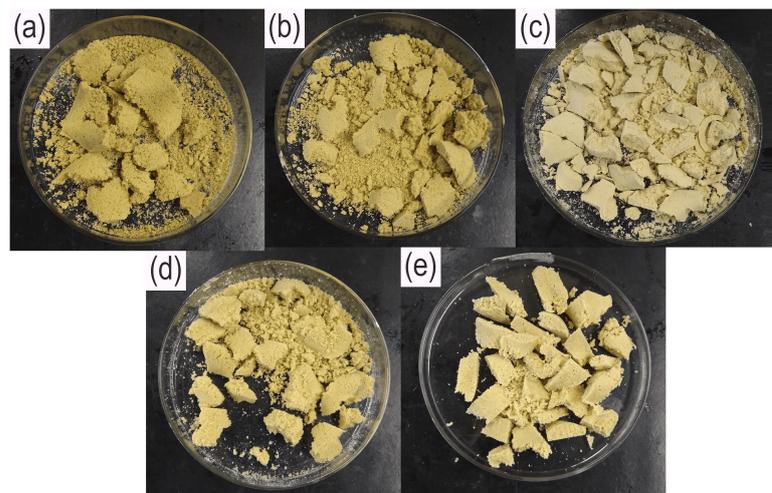


Figura 12 – Grânulos de PISP das formulações da etapa A e B: 30GLI (a), 40GLI (b), 50GLI (c), H2O-90 (d) e H2O-70 (d).

A Figura 13 traz os grânulos obtidos na etapa C. Os grânulos das formulações com menores teores de água, amostras (a) e (b) apresentaram coloração mais escura, indicando que 10% ainda é um teor de água muito baixo para proteger a PIS da degradação térmica sofrida dentro da câmara de mistura. Por observação ocular, as demais amostras não apresentam mudanças significativas na coloração, no entanto foi perceptível que as misturas de 25H2O e 30H2O formaram grânulos mais coesos e menor quantidade de farelos.

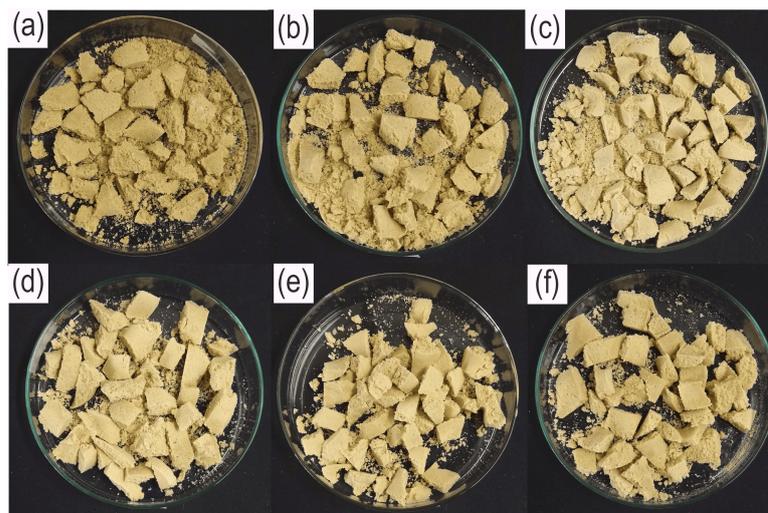


Figura 13 – Grânulos PISP produzidos na etapa C: 5H₂O (a), 10H₂O (b), 15H₂O (c), 20H₂O (d), 25H₂O (e) e 30H₂O (f).

5.1.3 Filmes de PISP

Para estudar como os parâmetros de processamento modificam a qualidade dos filmes obtidos por termoprensagem, os sistemas plastificados foram processados seguindo dois perfis de parâmetros. A prensagem das amostras a 150 °C levou 6 minutos e foi empregada a carga de 6 toneladas. Visando minimizar a degradação térmica da matriz polimérica o tempo de processamento e a carga foram reduzidos a 3 min e 3 toneladas durante a prensagem a 180°C.

Os filmes obtidos pela compressão térmica das formulações de PISP produzidas na etapa A são exibidos na Figura 14, a espessura média de cada filme também consta na imagem. Entre as amostras deste grupo, foi notado que o aumento da quantidade de plastificante acompanha a redução da espessura, consequência do aumento da fluidez das amostras com maior concentração de GLI. Os filmes desta etapa apresentaram o menor raio entre todos dos sistemas estudados na Parte I. Isso sugere que a adição de água favoreceu a plastificação da proteína, conferindo maior fluidez durante a compressão térmica. Os filmes prensados a 180 °C (linha inferior da Figura 14) se mostraram mais escuros em decorrência da degradação térmica sofrida.

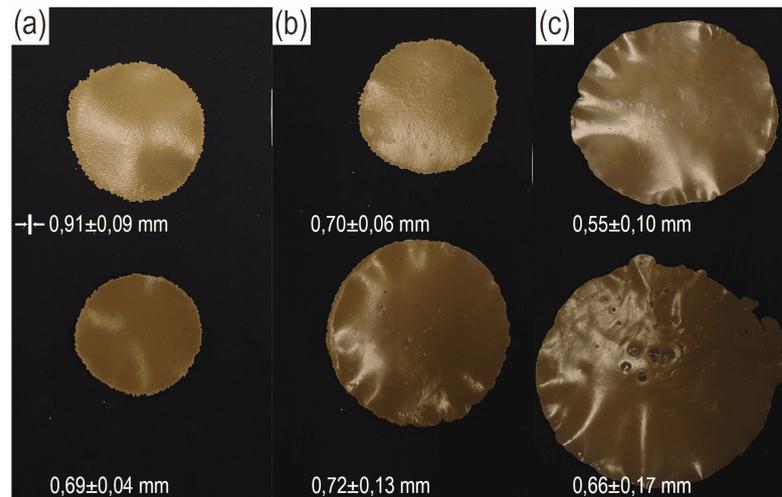


Figura 14 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa A: 30GLI (a), 40GLI (b) e 50GLI (c). Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.

Os filmes produzidos na etapa B, Figura 15, não apresentaram entre si diferenças significativas à observação ocular. Avaliando as temperaturas de prensagem foi observado que os filmes obtidos a 180 °C possuem maior quantidade de bolhas devido a rápida evaporação da água.

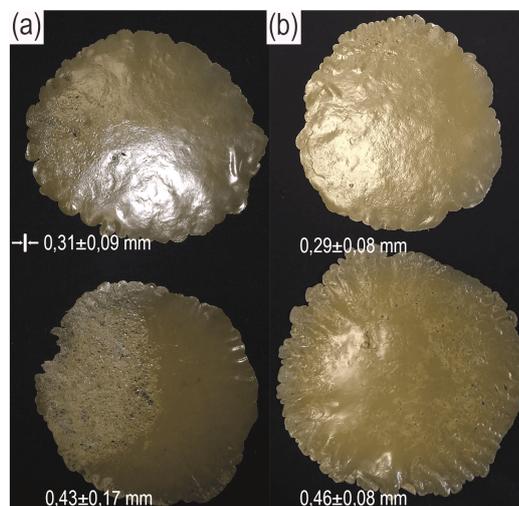


Figura 15 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa A: H2O-90 (a) e H2O-700G (b). Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.

Como visto no perfil das curvas de torque, maiores teores de água proporcionam mais fluidez ao material e esse comportamento também pode ser visualizado nas características físicas dos espécimes da Figura (16). Observa-se que o raio dos filmes aumenta enquanto que a sua espessura diminui. A flexibilidade dos filmes também foi afetada pela quantidade de água nas composições. As amostras (a), (b) e (c) apresentaram-se menos flexíveis, fragilizando durante o manuseio, as amostras (d), (e) e (f) eram mais macias, mostrando que teores de água acima de

20% são benéficos à formação de filmes flexíveis. Na superfície dos filmes com maior quantidade de água (e) e (f) é possível visualizar a formação de bolhas devido a evaporação da água durante a prensagem. Nos filmes prensados a 180 °C, Fig. 16 linha inferior, foi registrado mudança na coloração e maior formação de bolhas.

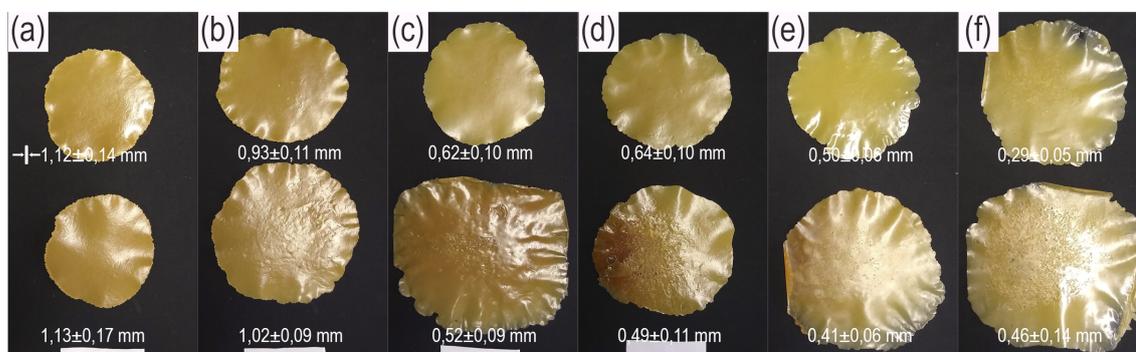


Figura 16 – Filmes obtidos por compressão térmica das amostras da etapa C: 5H2O (a), 10H2O (b), 15H2O (c), 20H2O (d), 25H2O (d) e 30H2O (f) Linha Superior filmes prensados a 150 °C, linha inferior filmes prensados a 180 °C.

Para avaliar a variação da coloração dos filmes da etapa C, foi realizada a análise colorimétrica. Os parâmetros de cor obtidos são exibidos na Tabela 6. Há uma tendência geral ao aumento dos parâmetros +L* (luminosidade clara) e +b* (amarelo) conforme o aumento da quantidade de água nas formulações. Não há uma correlação perceptível no comportamento do parâmetro +a* (vermelho) entre os filmes prensados na mesma temperatura, porém se nota um leve avermelhamento (aumento de a*) nos filmes obtidos a 180 °C.

Tabela 6 – Parâmetros colorimétricos dos filmes da etapa C.

Amostra	150 °C			180 °C		
	a*	b*	L*	a*	b*	L*
5H2O	6,9 ± 0,6 ^e	16,2 ± 2,0 ^c	53,7 ± 2,9 ^{de}	8,5 ± 0,4 ^{de}	16,5 ± 0,9 ^c	47,2 ± 0,4 ^e
10H2O	8,6 ± 0,5 ^{de}	18,6 ± 0,4 ^c	52,5 ± 0,9 ^{de}	7,8 ± 0,3 ^e	17,8 ± 0,5 ^c	52,9 ± 0,3 ^d
15H2O	10,7 ± 0,5 ^{bcd}	22,7 ± 1,5 ^b	56,3 ± 1,3 ^{bcd}	14,4 ± 1,5 ^a	25,3 ± 0,5 ^b	53,1 ± 1,5 ^d
20H2O	10,5 ± 0,3 ^{bcd}	22,8 ± 0,7 ^b	56,1 ± 0,5 ^{cd}	12,8 ± 2,4 ^{ab}	22,9 ± 1,3 ^b	52,6 ± 2,4 ^{de}
25H2O	10,7 ± 0,1 ^{bcd}	28,5 ± 0,6 ^a	62,1 ± 0,6 ^{ab}	11,4 ± 0,7 ^{bc}	29,0 ± 0,9 ^a	59,7 ± 0,7 ^{abc}
30H2O	9,2 ± 0,9 ^{cde}	29,7 ± 0,5 ^a	65,1 ± 1,8 ^a	9,4 ± 1,6 ^{cde}	29,7 ± 2,0 ^a	64,3 ± 1,6 ^a

*As diferenças significativas entre as médias foram identificadas pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo que as letras iguais no mesmo parâmetro colorimétrico indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança.

5.1.4 Estabilidade térmica

O efeito dos plastificantes na degradação térmica dos filmes 30GLI e H2O-70, prensados a 150 °C, foi investigado por termogravimetria, a fim de se verificar a influência da água na estabilidade térmica dos filmes. A Figura 17 mostra a perda de massa em função da temperatura, dos dois filmes e da PIS pura para comparação. Como reportado por outros autores (FERNÁNDEZ-ESPADA et al., 2019; AGUILAR et al., 2020) trabalhando com sistemas similares, a perda de massa da PIS plastificada apresenta três estágios distintos na curva de gravimetria derivada.

O primeiro corresponde a perda de umidade que ocorre da temperatura ambiente até 110 °C. O segundo estágio é definido pela volatilidade do plastificante, dependendo do seu ponto de ebulição. O último estágio é causado pela degradação da proteína a altas temperaturas.

Os dados extraídos da análise são resumidos na Tabela 7. Foi observado que o valor máximo associado a perda de umidade, na curva DTG, variou de 42 °C para 73 °C entre os sistemas plastificados. O GLI tem ponto de ebulição em torno de 214 °C, o pico atribuído à volatilização do plastificante foi deslocado para 244 °C para a amostra 30GLI. A volatilidade do glicerol pode ser alterada na presença de polímeros hidrofílicos, esse comportamento é atribuído a formação de ligações de hidrogênio entre o biopolímero e o plastificante. A volatilização do GLI ocorreu em temperatura mais baixa na amostra H2O-70, indicando que a maior concentração de água na PIS modificou as ligações intermoleculares do GLI com a PIS. A decomposição da proteína, no ultimo estágio, ocorre através da volatilização de fragmentos proteicos produzidos por diferentes reações ativadas termicamente. Entre os sistemas plastificados há uma pequena diferença na temperatura de início da degradação. Nas curva de TG, a inclinação mais suave da amostra H2O-70 indica que a adição conjunta de GLI e água na formulação causa uma pequena alteração na cinética das reações de degradação da PIS.

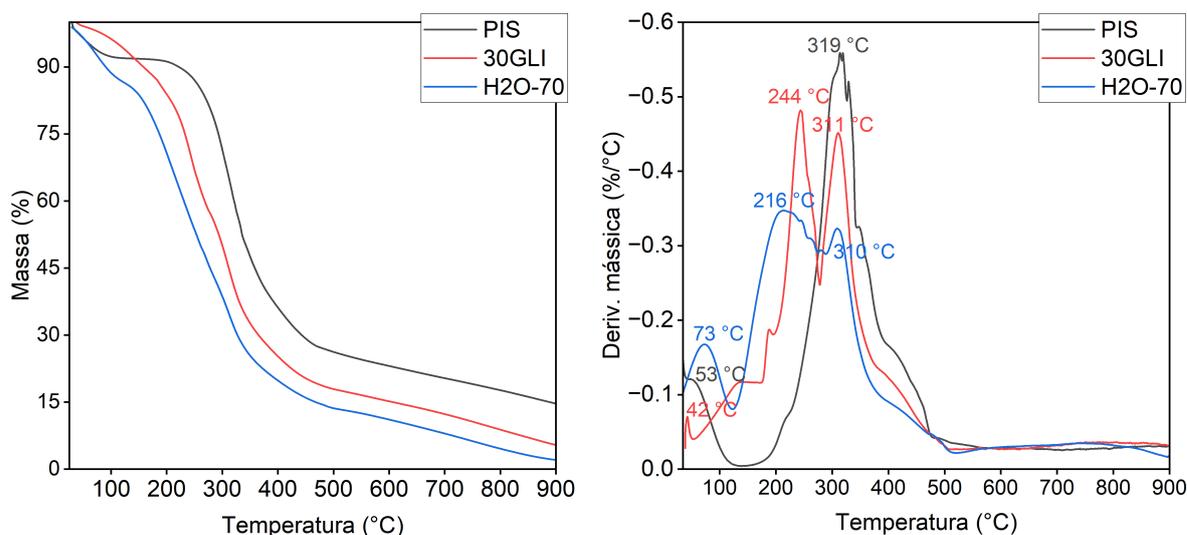


Figura 17 – Curvas de TG e DTG dos filmes prensados a 150°C.

Tabela 7 – Dados obtidos dos termogramas dos filmes de PIS.

Amostra	Temperatura de perda de massa em diferentes percentuais (°C)			Temperatura de observação dos eventos de degradação na DTG (°C)			Resíduo a 850°C (%)
	15 %	30%	50%	1º Evento	2º Evento	3º Evento	
PIS	256,1	302,7	342,4	42	-	319	16,2
30GLI	193,6	243,5	299,9	53	244	311	7,1
H2O-70	140,6	202,1	261,0	73	216	310	3,1

5.1.5 Absorção de umidade pelos filmes de PISP

A interação com a água é uma das principais propriedades que são consideradas na produção de filmes para embalagens, visto que esta pode alterar a qualidade dos produtos embalados. Sendo a proteína de soja um material higroscópico, é necessário avaliar como a formulação e parâmetros de processo podem modificar o perfil de absorção de umidade. Desta forma, busca-se uma metodologia que permita a obtenção de filmes com menor absorção de umidade. A Figura 18 traz o perfil de absorção de umidade dos filmes ao longo do tempo, quando expostos a ambiente com 75% de umidade relativa.

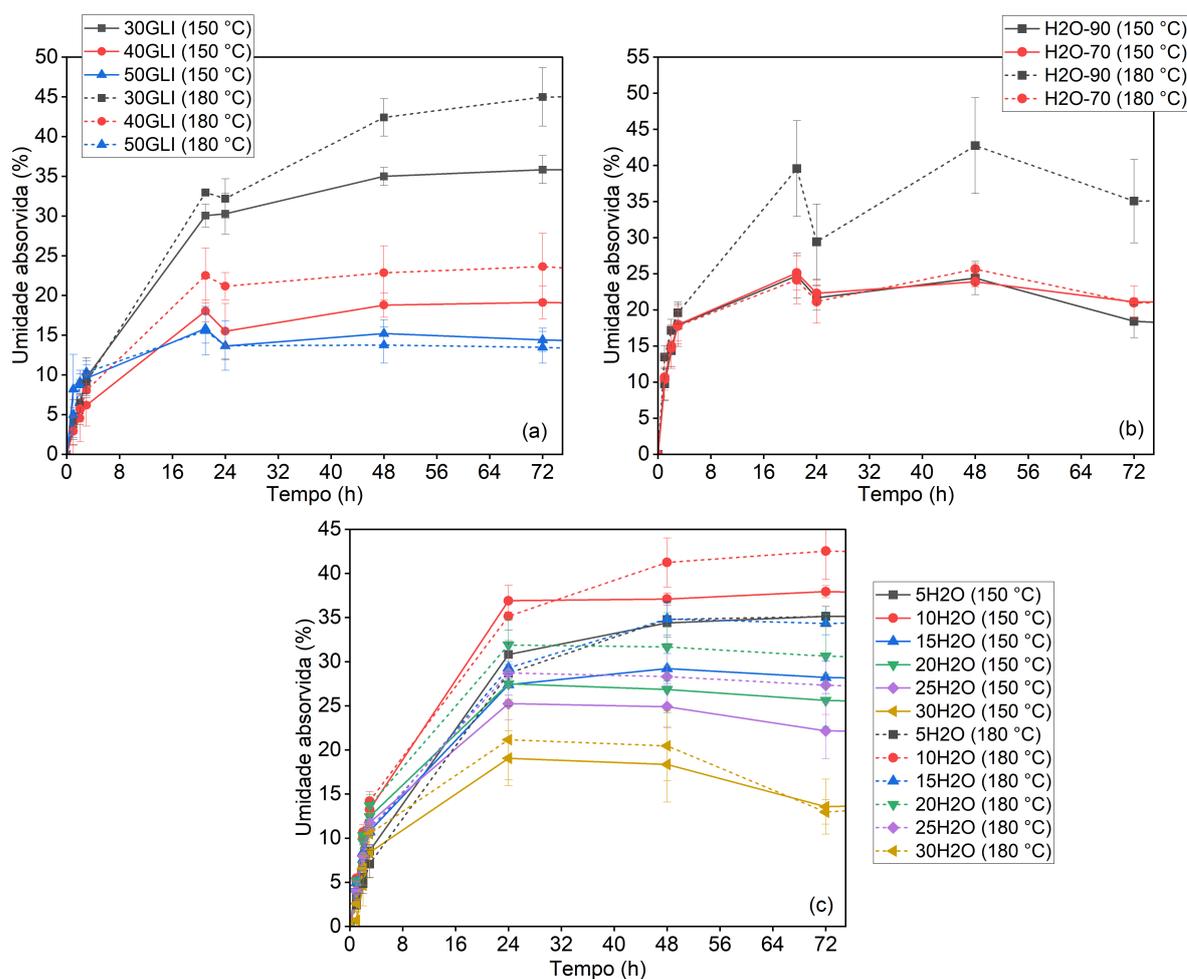


Figura 18 – Perfil de absorção de umidade dos filmes das etapas: A – Análise do teor de glicerina (a), B – Análise da temperatura de mistura (b) e C – Avaliação do teor de água (c).

Apesar do glicerol ser um material higroscópico, as amostras da curva (a), plastificadas apenas com GLI, apresentaram redução no perfil de absorção de umidade com o aumento do teor de plastificante. A menor interação com a água se deve a exsudação do glicerol. A exsudação é a migração do plastificante do interior da matriz polimérica até a superfície de forma espontânea, sem que haja um estímulo por meio de temperatura ou contato com solventes. Assim a superfície

do filme fica recoberta pelo GLI, que irá absorver umidade até atingir a saturação, protegendo temporariamente o filme do ambiente úmido.

Os filmes da etapa B, curva (b), têm comportamento estatisticamente semelhante, com exceção do da amostra H2O-90 prensada a 180 °C, que apresenta alto desvio padrão entre as medições ocasionado por erro experimental. O perfil de absorção semelhante entre os dois sistemas pode indicar que, embora a temperatura de mistura modifique a qualidade dos grânulos, ela não causa mudanças estruturais na proteína que possam afetar suas propriedades de interação com a água.

As curvas em (C) mostram que há uma tendência à diminuição da umidade absorvida com o aumento da concentração de água na composição dos filmes. A 48h de teste a absorção de umidade variou de 40% a 15%, o que indica que o maior teor de água promove espaços livres que facilitam a migração do glicerol para a superfície assim quando o ponto de saturação é atingido.

Os filmes prensados a maior temperatura, apresentaram maior absorção de umidade. O comportamento pode ser influenciado pela menor quantidade de água nas amostras, devido à evaporação da água durante o processo de prensagem há uma desnaturação excessiva da proteína, que pode ter deixado grupos polares disponíveis.

5.1.6 Conclusão da Parte I

A partir dos sistemas desenvolvidos na Parte I deste estudo, foi estabelecida a metodologia para a plastificação da PIS:

- 30% de GLI foi considerado o teor ideal de plastificante, pois em concentrações maiores ocorre a exsudação do aditivo;
- A adição de 30% de água reduz o esforço mecânico durante o processo de mistura e permite a formação de grânulos mais coesos, que facilitam o manuseio do material;
- A temperatura de 70 °C e 6 minutos de agitação foram as condições ótimas para homogeneizar o material na câmara de mistura;
- A prensagem a 150 °C gerou filmes com menor capacidade de absorção de umidade e coloração mais clara, devido a menor degradação do material.

Assim, essa será a metodologia seguida para a obtenção da proteína isolada de soja plastificada (PISP), usada como componente matriz das blendas poliméricas estudadas na Parte II.

5.2 PARTE II - BLENDA DE PISP/PCL

Materiais a base de PIS sem componentes secundários não apresentam propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias para aplicação industrial. Ou seja, a mistura é prova-

velmente a metodologia mais útil para melhorar as propriedades dos materiais à base de PIS. Até agora, a PIS tem sido misturada com diferentes plastificantes e polímeros biodegradáveis para atingir as propriedades desejadas. Em particular, a adição de um polímero hidrofóbico moderado é uma abordagem muito interessante para formar materiais com melhores propriedades mecânicas e de resistência à água, além de produzir filmes biodegradáveis de menor impacto ambiental. (SONG et al., 2011)

Entre vários polímeros biodegradáveis, o PCL é um poliéster alifático linear semicristalino hidrofóbico com baixo ponto de fusão e temperatura de transição vítrea que permitem fácil processamento. (LYU; LEE; HAN, 2019b) A mistura de PCL com polímeros naturais, como proteínas, celulose e amido, melhora significativamente as propriedades de resistência à água destes biopolímeros. No entanto, por sua natureza hidrofílica, os polímeros naturais não são miscíveis com materiais hidrofóbicos, o que pode resultar em propriedades físicas inferiores. (SONG et al., 2011)

Entre dois materiais imiscíveis, a energia interfacial representa a energia livre de cada molécula localizada entre os componentes imiscíveis. Assim, quanto menor for a energia interfacial, maior será a difusão entre as fases, e portanto, a compatibilidade. (RASHMI; LOUX; PRASHANTHA, 2017) Para verificar a compatibilidade da PIS com o PCL, a energia interfacial entre os componentes foi calculada. Nos teste de ângulo de contato foram utilizados água e diiodometano para determinar a energia de superfície de filmes de PISP e PCL.

Os resultados obtidos no teste de ângulo de contato estão na Tabela 8, as gotas representativas são exibidas na 19. A energia de superfície foi calculada pelo método de Wu. A energia interfacial e o trabalho de adesão teórico foram calculadas pela equação de média harmônica. A adesão dos componentes foi calculada também para o PCL, a fins de comparação. Para a adesão ideal entre os componentes, a energia livre interfacial deve ser mínima e próxima de zero, o trabalho de adesão deve ser máximo. (PRISELAC et al., 2022) Assim, as blendas PIS/PCL apresentam pobre miscibilidade, e a adição de um agente compatibilizante se faz necessária.

Tabela 8 – Dados de angulo de contato, energia de superfície, energia interfacial e trabalho de adesão para PISP e PCL na temperatura ambiente.

Material	θ_{H_2O} (°)	θ_{diim} (°)	γ^P (mJ/m ²)	γ^D (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)	Parâmetro de adesão	Energia interfacial (mJ/m ²)	Trabalho de adesão teórico
PISP	37,4 ± 3,1	56,8 ± 4,7	34,6 ± 2,0	27,4 ± 2,1	61,7 ± 7,2	PISP/PCL	12,7	93,6
PCL	74,8 ± 1,6	44,9 ± 5,0	11,0 ± 3,5	33,3 ± 2,2	45,8 ± 2,5	PCL/PLA	1,2	90,7
PLA*	-	-	7,7*	39,8*	47,5*	PLA/PISP	19,4	90,1

*Dados extraídos de Priselac et al. (2022).

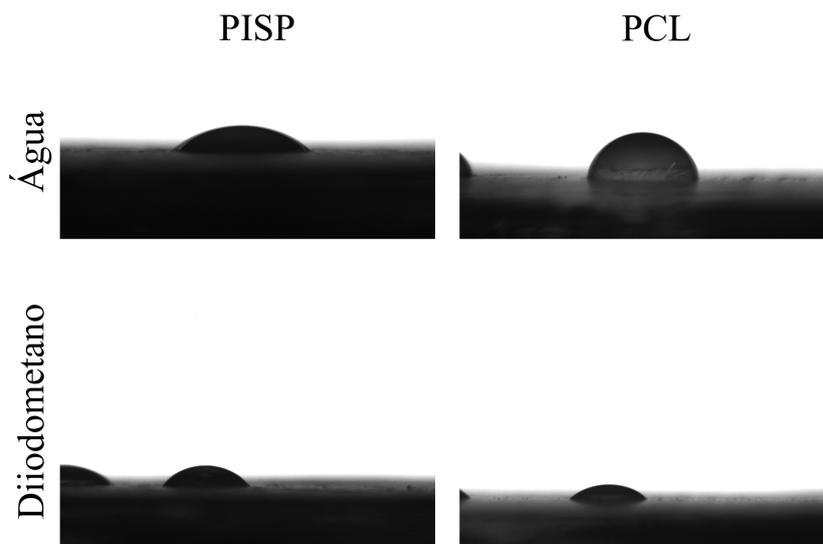


Figura 19 – Gotas representativas do teste de ângulo de contato.

5.2.1 Caracterização do PCL

Para determinar os parâmetros de processamento mais adequados ao preparo das blendas de PISP/PCL, é necessário conhecer o comportamento do material quando submetido ao calor. Por isso o PCL foi caracterizado quanto a seu comportamento térmico e composição química.

Na curva de TGA, Figura 20, é observado que o PCL apresenta duas etapas de decomposição térmica, com a maior perda de massa na primeira etapa, que ocorre na faixa de 321 a 425 °C. A segunda etapa ocorre na faixa de 450 a 500 °C, com pico máximo em 470°C. Segundo Lins et al. (2018) as duas etapas da degradação do PCL consistem na ruptura estatística das cadeias de poliéster via reação de pirólise do éster com produção de ácido 5-hexenoico, H_2O , CO_2 , e formação de ϵ -caprolactona (monômero cíclico) como resultado de um processo de despolimerização de descompactação.

A curva de DSC, Figura 21, exhibe um evento endotérmico que corresponde à fusão em 55,7 °C e um evento exotérmico que corresponde à cristalização em 27,7 °C. A T_g foi detectada em -64 °C. O grau de cristalinidade calculado para o PCL puro foi de 40,6%. Como o PCL apresenta T_m inferior a 70 °C, a temperatura de mistura adotada no preparo das blendas será a mesma usada na metodologia de preparo da PISP.

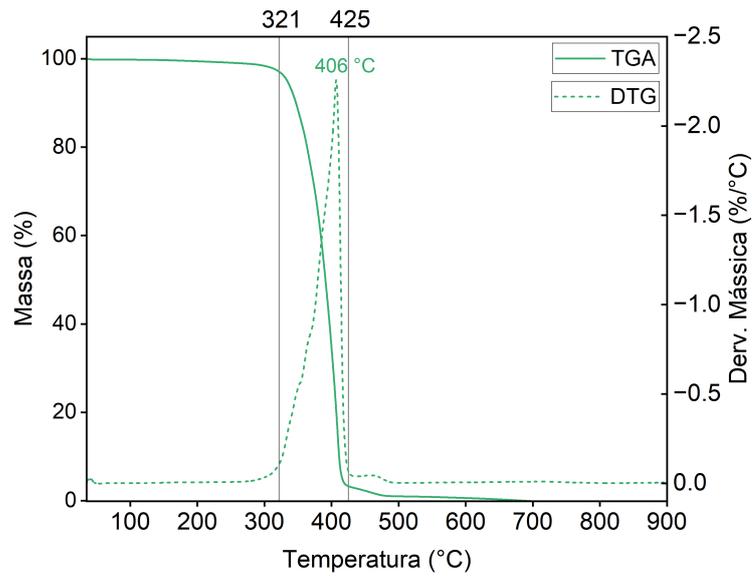


Figura 20 – Curvas de TG e DTG do PCL puro.

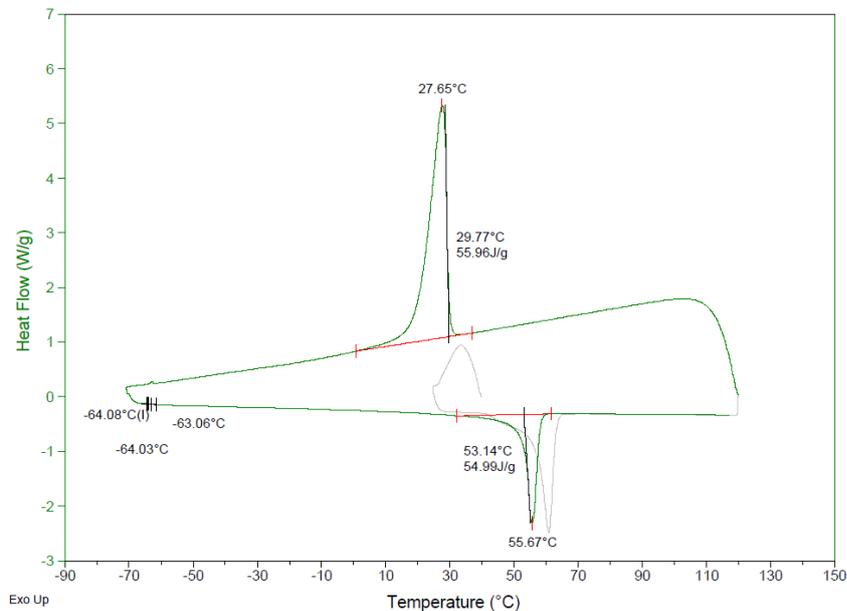


Figura 21 – Curva de DSC do PCL puro.

No espectro de FTIR, (Figura 22), de um filme de PCL puro o pico observado em 2938 cm^{-1} corresponde à elongação assimétrica do grupo ($\text{CH}_2 - \text{O}$). O pico intenso em 1720 cm^{-1} representa a vibração das ligações $-\text{C}=\text{O}$. Os picos próximos a 1158 cm^{-1} são atribuídos as ligações ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) do grupo éster. Estes eventos estão de acordo com o reportado por Lyu, Lee e Han (2019b).

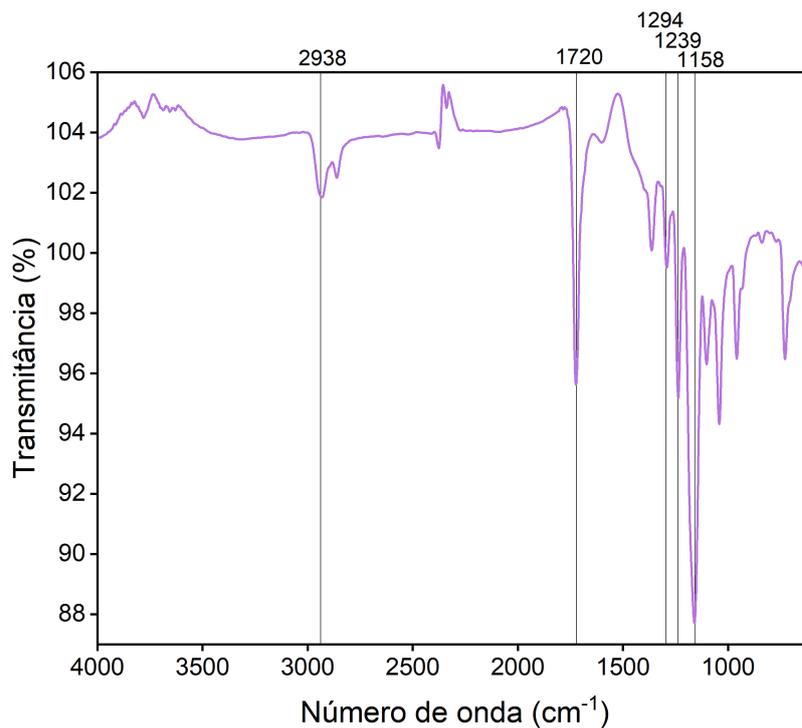


Figura 22 – Espectro de FTIR do PCL puro.

* Dados retirado de ()

5.2.2 Influência das condições de mistura na blenda de PISP/PCL

Os componentes foram introduzidos na câmara de mistura em duas etapas. As curvas de torque versus tempo, geradas durante a mistura das blendas são exibidas na Figura 23. O primeiro pico corresponde à fusão do PCL, por isso a intensidade do sinal está diretamente relacionada à quantidade de PCL em cada formulação. Após a fusão do poliéster, que é indicada pela estabilização do torque, a PISP e o AL foram adicionados à câmara de mistura.

Durante a homogeneização da blenda, foi observado que o aumento do teor de PCL nas composições foi acompanhado pelo aumento do M_{estab} e EME, Tabela 9. Como o PCL é mais viscoso que a PISP, os sistemas com maior concentração da fase requerem mais energia para serem homogeneizados. A introdução de 3% de AL nas blendas com 20%PCL modificou o comportamento do sistema durante a mistura. A amostra PISP/PCL-20C se destacou por ter um menor incremento nos valores de torque ao longo do tempo, menor oscilação do valor de torque após a estabilização e menor EME. Esse comportamento pode ser atribuído à atuação do ácido láurico como agente de fluxo, ao aliviar as tensões e o atrito entre as macromoléculas, os rotores e as paredes do misturador.

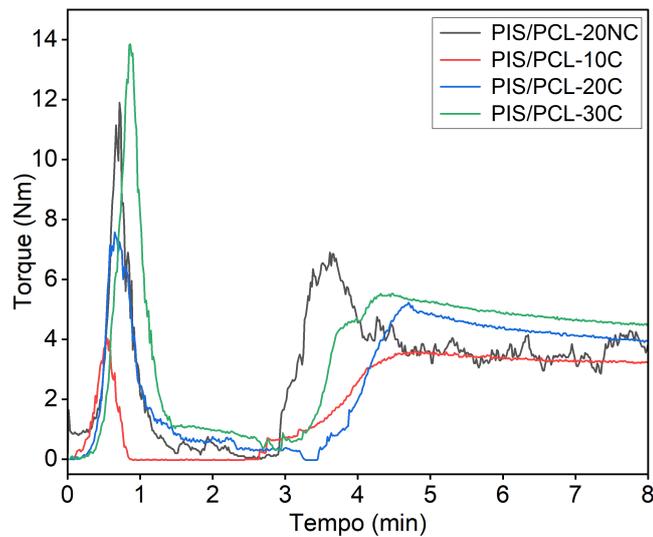


Figura 23 – Curvas de mistura (torque versus tempo) das blendas PISP/PCL

Tabela 9 – Comportamento reológico das blendas PISP/PCL na câmara de mistura.

Amostra	M_{\max} (Nm)	M_{estab} (Nm)	EME (kJ/kg)
PISP/PCL-20NC	$11,9 \pm 0,6$	$3,1 \pm 1,6$	$185,9 \pm 10,2$
PISP/PCL-10C	$4,8 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,1$	$121,8 \pm 11,1$
PISP/PCL-20C	$10,9 \pm 1,1$	$4,1 \pm 0,2$	$167,2 \pm 11,4$
PISP/PCL-30C	$17,8 \pm 1,1$	$4,7 \pm 0,1$	$219,3 \pm 18,0$
PCL	45,4	7	541,8

A Figura 24 mostra as blendas obtidas após o processamento no misturador. Há uma diferença na coloração e morfologia entre os grãos das blendas PISP/PCL-20NC (a) e PISP/PCL-20C (c). A adição do compatibilizante proporcionou à blenda de PISP/PCL a formação de grânulos com formato mais uniforme e coloração exterior mais clara. Os grânulos também se mostraram mais coesos conforme o aumento da fase PCL.



Figura 24 – Grânulos das blendas: PISP/PCL-20NC (a), PISP/PCL-10C (b), PISP/PCL-20C (c) e PISP/PCL-30C (d).

5.2.3 Comportamento térmico das blendas PISP/PCL

O efeito da quantidade de PCL e da adição de AL na estabilidade térmica das blendas produzidas na etapa anterior foi investigado por TGA. As curvas de degradação e os dados extraídos da análise são apresentadas na Figura 25 e Tabela 10, respectivamente. Através da curva de DTG se observa que a degradação das blendas é composta por quatro eventos. Primeiro, até 110 °C ocorre a vaporização da água, o segundo evento corresponde à volatilização do GLI, o terceiro evento é causado pela degradação da proteína em múltiplas etapas, e por último ocorre a completa degradação do PCL.

As curvas de TGA mostraram que as blendas com 20 e 30%PCL possuem o mesmo perfil de degradação até 290 °C, próximo a temperatura de ebulição do agente compatibilizante. Ultrapassando essa temperatura o comportamento da blenda PISP/PCL-20C se torna igual ao da blenda não compatibilizada. Acima de 290 °C a estabilidade térmica da blenda 30C é causada pela maior fase PCL. Para todas as blendas a decomposição da proteína ocorreu em temperaturas mais altas, sendo a maior estabilidade observada na blenda 30C. O ácido láurico não modificou a faixa de temperatura da ocorrência do terceiro evento de degradação. As blendas com 20 e 30%PCL apresentam um comportamento distinto a partir da temperatura inicial do teste até aproximadamente 290°C. A blenda com AL (PISP/PCL-20C) se mostrou a mais estável nessa faixa de temperatura, indicando de que o AL está promovendo uma melhor interação entre os peptídeos da PIS e a cadeia polimérica do PCL, retardando a desnaturação da proteína. A temperatura em que os dois sistemas convergem (290°C) corresponde à temperatura de fusão do AL. As blendas PISP/PCL apresentam maior estabilidade térmica na faixa de 290-400°C quando comparados à PISP, causada pela composição com o PCL.

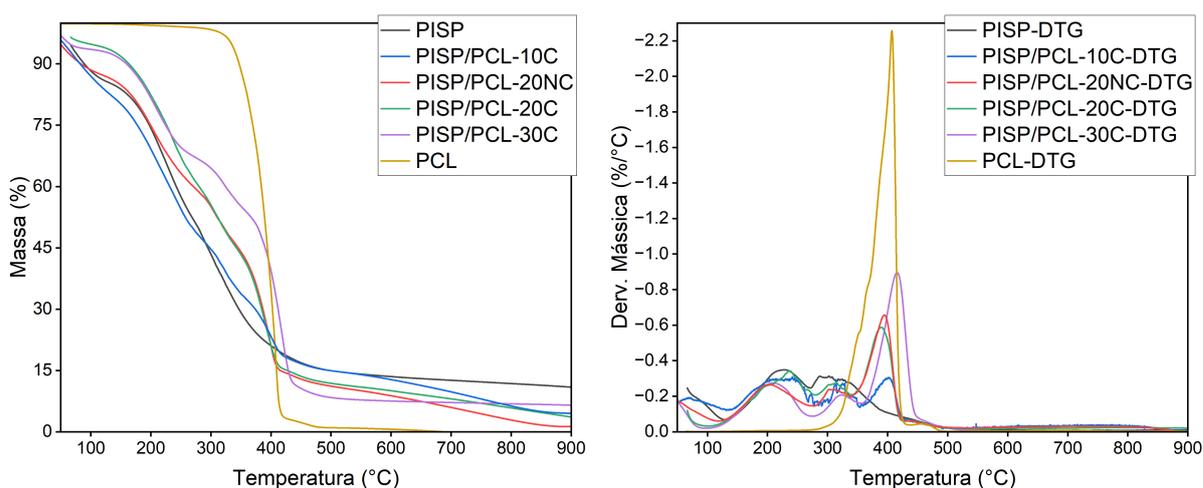


Figura 25 – Curvas de TG e DTG das blendas de PISP/PCL

Tabela 10 – Dados retirados dos termogramas das blendas.

Amostra	Temperatura de perda de massa em diferentes percentuais (°C)			Temperatura de observação dos eventos de degradação na DTG (°C)				Resíduo a 850°C (%)
	15 %	30%	50%	1º Evento	2º Evento	3º Evento	4º Evento	
PISP	136,0	213,3	278,5	70,0	230,46	284,1-327,3	-	11,4
PISP/PCL-10C	113,3	194,1	269,1	71,5	206,4	306,2-330,4	400,8	5,0
PISP/PCL-20NC	148,7	218,5	321,5	52,30	203,5	307,2-323,2	390,2	1,7
PISP/PCL-20C	189,5	241,1	320,2	58,6	236,3	303,2-321,4	389,0	4,7
PISP/PCL-30C	186,6	247,4	378,0	50,7	208,7	321,6-339,9	417,1	6,7
PCL	365,0	375,3	390,9	-	-	-	407,5	-

As curvas de DSC são exibidas na Figura 26, os dados extraídos do segundo aquecimento estão reunidos na Tabela 11. A PISP apresentou um evento endotérmico com pico em 126,4 °C. Segundo (TANG; CHOI; MA, 2007) a PIS apresenta dois eventos endotérmicos em 76,7 °C e 94,1 °C que correspondem à temperatura de desnaturação das globulinas β -conglucina e glicina, respectivamente. Na desnaturação, a conformação da proteína é perturbada expondo os núcleos hidrofóbicos inicialmente escondidos no interior das cadeias, assim esses núcleos parcialmente dissociados se rearranjam para formar agregados mais estáveis e com maior temperatura de desnaturação. Como a amostra de PISP já passou por um ciclo de processamento térmico, essa transformação estrutural foi evidenciada pela análise de DSC.

As blendas poliméricas apresentaram eventos endotérmicos e exotérmicos atribuídos a fusão e cristalização da fase PCL. As blendas tiveram menor ponto de fusão que a fase pura (55,7 °C), o deslocamento da temperatura de fusão é causado pela interação entre os componentes. A amostra PIS/PCL-30C apresentou um grau de cristalinidade próximo ao valor correspondente a 30% do grau de cristalinidade do PCL puro (40,6%) isso pode indicar que 30% de PCL na composição da blenda possa ser um limite para a miscibilidade do sistema.

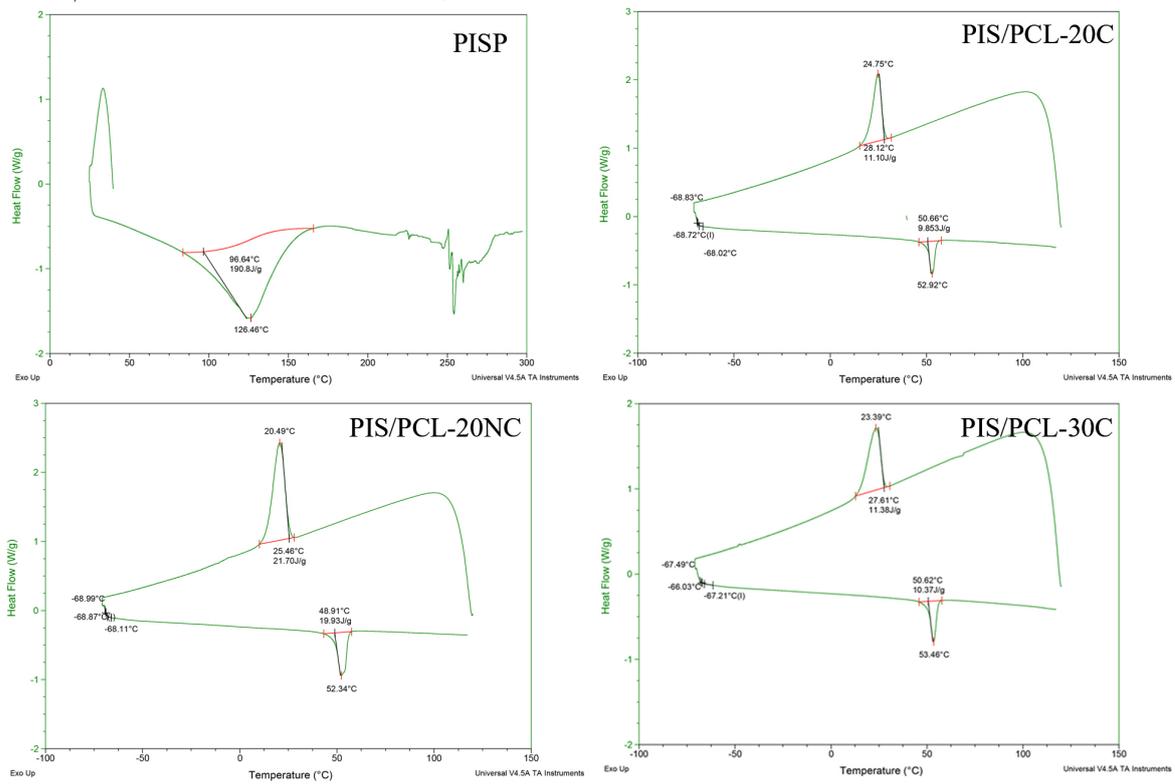


Figura 26 – Curvas de DSC das blendas e PISP.

Tabela 11 – Dados obtidos das curvas de DSC das blendas.

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
20NC	-68,7	52,9	9,8	24,75	11,1	1,4
20C	-67,2	53,4	10,4	23,4	11,4	1,5
30C	-68,9	52,3	48,9	20,5	21,7	10,8

5.2.4 Índice de fluidez das blendas de PIS/PCL

O efeito do teor de PCL das blendas no IF do material pode ser visualizado na Tabela 12. Os resultados da PISP e da amostra PISP/PCL-20NC estão ausentes pois as amostras não apresentaram capacidade de escoamento sob as condições de teste adotadas. O PCL foi testado apenas a 120 °C.

Tabela 12 – Índice de fluidez das blendas, em diferentes temperaturas de teste.

Amostra	IF (g/10 min)					E_a (kJ/mol)	R^2
	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C		
PCL	14,2 ± 1,2	20,8 ± 1,7	24,7 ± 3,7	35,1 ± 1,8	48,3 ± 6,0	34,1	0,9746
PISP/PCL- 10C	4,6 ± 0,9	5,4 ± 1,0	10,3 ± 1,2	13,0 ± 0,9	6,5 ± 1,1	20,3	0,399
PISP/PCL- 20C	10,4 ± 1,5	12,2 ± 1,5	19,1 ± 1,7	35,1 ± 1,4	22,6 ± 2,7	30,97	0,7544
PISP/PCL- 30C	18,8 ± 2,3	30,4 ± 2,3	37,1 ± 3,7	60,8 ± 4,1	56,3 ± 2,3	34,1	0,9442

De forma geral o aumento da temperatura de teste é acompanhado pelo aumento do IF, devido à mobilidade das cadeias proporcionada pelo aquecimento e também pela redução da densidade de entrelaçamentos e possível quebra de ligações intermoleculares (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2018). Esse comportamento foi observado nas amostras com 20 e 30%PCL, no entanto, a amostra PISP/PCL-10C apresentou menor IF quando ensaiada a 120°C. O enrijecimento dos materiais de PIS em temperaturas mais elevadas é atribuído à evaporação da água, assim como a formação de ligações cruzadas intra e intermoleculares entre as moléculas da proteínas. (SONG et al., 2011; MARTINS, 2020). É interessante notar que a amostra PISP/PCL-30C apresentou IF superior ao PCL puro, quando testada em 120°C, indicando um efeito sinérgico entre os componentes da blenda, devido a maior concentração do PCL. A temperatura de 110°C foi identificada como a temperatura ótima para o processamento, pois nessa condição de teste as blendas tiveram máxima fluidez, sendo o IF da blenda 20C semelhante ao PCL puro.

A energia de ativação de fluxo viscoso (E_a) é um indicador da sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura. Assim, quanto maior for a E_a , maior será a influência da temperatura na fluidez do material. As grandezas de $40.0 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e 35 KJ/mol foram reportadas como a E_a do PCL por Gimenez, Cassagnau e Michel (2000) e Ramkumar e Bhattacharya (1998). Estes valores estão de acordo com o resultado encontrado para o PCL utilizado na formulação das blendas. Entre as blendas foi observado o aumento da E_a com o aumento da fase PCL. A amostra PISP/PCL-30C se destacou por apresentar a mesma E_a que o poliéster puro, indicando que o teor de 30%PCL a amostra apresenta um comportamento reológico próximo ao do PCL.

5.2.5 Filmes das blendas PISP/PCL

Os filmes produzidos por compressão térmica são exibidos na Figura 27. No sistema sem adição de compatibilizante (a) é possível visualizar zonas heterogêneas devido a pobre interação entre os componentes. Os filmes com ácido láurico se apresentam homogêneos à inspeção ocular. O aumento do componente PCL nos filmes é caracterizado por superfícies com menor rugosidade, coloração levemente mais clara e maior rigidez. Detalhes da rugosidade dos materiais podem ser vistos sob maior magnificação nas micrografias da Figura 28.

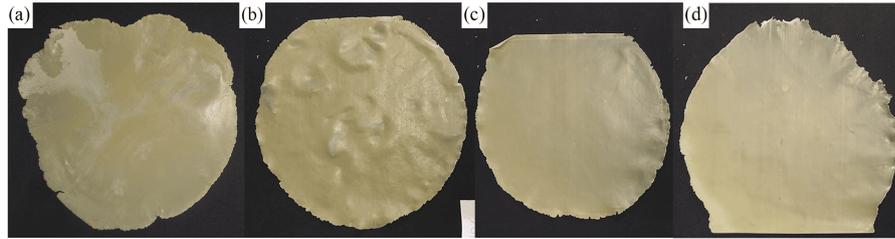


Figura 27 – Filmes obtidos pela compressão térmica das blendas: PISP/PCL-20NC (a), PISP/PCL-10C (b), PISP/PCL-20C (c) e PISP/PCL-30C (d).

Nas micrografias, observa-se que a superfície do filme de PISP (a) é caracterizada por uma rugosidade uniforme, enquanto o PCL (b) possui uma superfície lisa, porém marcada por linhas horizontais herdadas da textura do filme antiaderente, usado como auxiliar, durante a prensagem. Entre as blendas, a superfície de todos os filmes apresenta regiões lisas atribuídas à fase PCL e regiões com a rugosidade característica da fase PISP. Pela comparação de (c) e (e) é possível perceber uma mudança na forma e espalhamento da fase dispersa, causada pela ação do AL como compatibilizante. Entre as amostras (d), (e) e (f) se percebe o aumento das regiões lisas nas superfícies do filme, de acordo com a quantidade de PCL na composição das blendas.

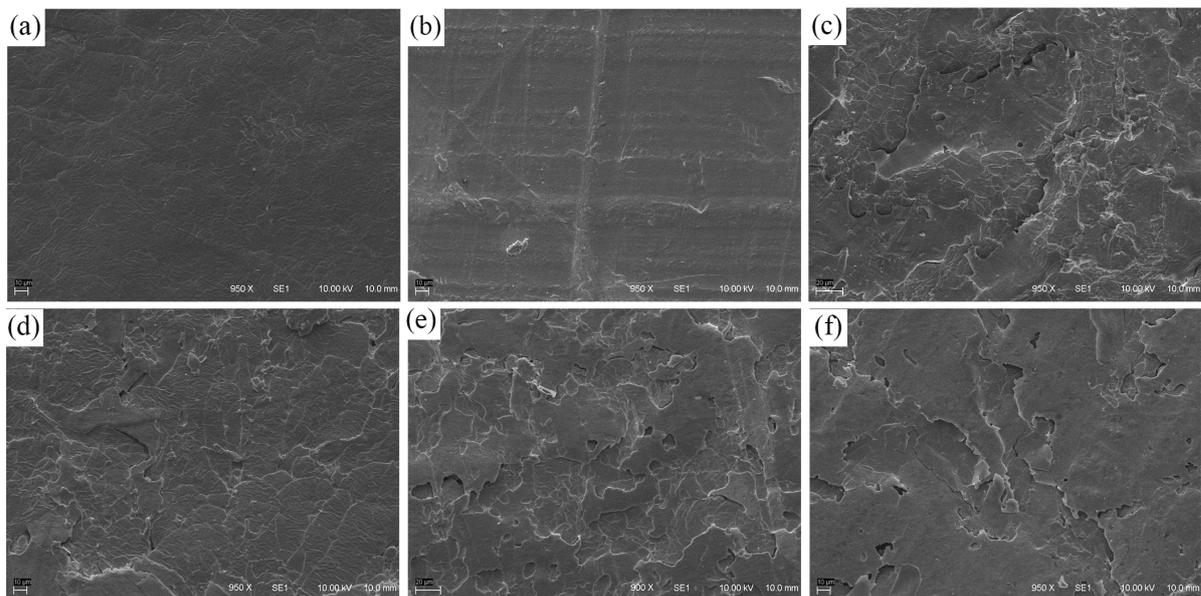


Figura 28 – Micrografias de MEV (950x) da superfície dos filmes de PISP (a), PCL (b), PISP/PCL-20NC (c) PISP/PCL-10C (d), PISP/PCL-20C (e) e PISP/PCL-30C (f).

5.2.6 Análise colorimétrica dos filmes de PISP/PCL

Os resultados obtidos na análise colorimétrica dos filmes são resumidos na Tabela 13. Foi identificada uma tendência à diminuição dos parâmetros $+a^*$ (vermelho) e $+b^*$ (amarelo) e o aumento do parâmetro L^* (luminosidade) com o aumento da fase PCL. O PCL tem coloração

branca, assim o aumento do teor do polímero nas composições causa o embranquecimento dos filmes, como foi observado na imagem 27. Vale notar, que a análise da amostra PISP/PCL-20NC foi marcada por maior variabilidade dos resultados, em consequência da falta de homogeneidade da superfície.

Tabela 13 – Parâmetros colorimétricos das blendas de PISP/PCL.

Amostra	L*	a*	b*	Brilho
PISP	74,5 ± 0,5 ^c	4,6 ± 0,3 ^a	30,9 ± 0,2 ^a	10,1 ± 1,6 ^a
PISP/PCL-20NC	76,6 ± 4,1 ^c	3,3 ± 2,2 ^{ab}	27,9 ± 4,7 ^a	11,3 ± 4,8 ^a
PISP/PCL-10C	76,3 ± 0,9 ^c	3,4 ± 0,5 ^{ab}	29,5 ± 0,5 ^a	7,7 ± 1,2 ^a
PISP/PCL-20C	78,0 ± 0,8 ^{bc}	2,3 ± 0,5 ^b	27,6 ± 1,7 ^{ab}	7,1 ± 1,0 ^a
PISP/PCL-30C	81,4 ± 1,7 ^b	1,9 ± 0,7 ^b	23,6 ± 2,5 ^b	8,8 ± 1,6 ^a
PCL	90,6 ± 0,2 ^a	-1,0 ± 0,1 ^c	2,0 ± 0,4 ^c	10,3 ± 3,1 ^a

*As diferenças significativas entre as médias foram identificadas pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$), sendo que as letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança.

5.2.7 Propriedades de interação com a água dos filmes de PISP/PCL

Como já mencionado, a afinidade da PISP com a água é um dos fatores, que limitam a aplicação deste material na fabricação de embalagens. Através da formação de blendas com o PCL é esperado que o comportamento hidrofílico do material seja atenuado. Com o objetivo de avaliar a interação das blendas com a água, testes de solubilidade, ângulo de contato e absorção de umidade foram realizados para as blendas e filmes de PISP e PCL. Os resultados são exibidos na Figura 29.

No teste de solubilidade em água, no qual a amostra é completamente submersa e agitada por 24 horas, a solubilização da PISP é superior a 50%. Esse comportamento é causado tanto pela afinidade da proteína com a água quanto a solubilidade do GLI. Nos resultados da Figura 29(a) a blenda PISP/PCL-10C teve a massa solúvel reduzida em 12,4% em relação a PISP. O incremento da quantidade de PCL nas blendas 20C e 30C correspondeu a redução de 15,4% e 15,5% da massa solúvel, respectivamente. Entre os sistemas 20NC e 20C foi percebida a redução de 4,8% na solubilidade do sistema compatibilizado por AL. O ácido láurico é um ácido graxo insaturado e hidrofóbico, por isso mudanças no comportamento da solubilidade são esperadas. No entanto é importante notar que a redução do comportamento entre os sistemas 20NC e 20C foi superior ao teor de AL (3% m/m) na composição da blenda. Isto indica que o AL está promovendo a interação entre as fases.

Os testes de ângulo de contato com água, são exibidos na Figura 29(b). Embora o PCL seja um conhecido poliéster hidrofóbico, com ângulo de contato reportado de 112.98°(6), o filme testado apresentou comportamento hidrofílico. A maior molhabilidade da superfície pode ter sido causada pela textura do filme de PCL, visível na Figura 28(b). O espalhamento da água se torna menor com o aumento da fase PCL nas nas blendas. Com a redução da fase de PISP, existem

menos grupos polares disponíveis assim a hidrofilicidade da superfície é diminuída. A blenda não compatibilizada apresentou maior desvio padrão nas medições. Como a molhabilidade é uma propriedade de superfície, a falta de homogeneidade da amostra causa regiões com diferentes energias de superfície, causando alteração nos resultados de ângulo de contato.

O perfil das curvas de absorção de umidade a 75% UR, na Figura 29(c), mostraram uma redução significativa na capacidade de absorção das blendas PISP/PCL. A compatibilização das fases provocada pela adição de ácido láurico causou a redução da tendência à absorção de umidade. A umidade absorvida em 24 h de exposição foi estatisticamente semelhante entre os grupos com 20 e 30 %PCL. Tal comportamento pode ser consequência da maior fluidez do PCL, que acima de 20% passa a predominar na superfície do filme, impedindo a interação da fase PISP com a água.

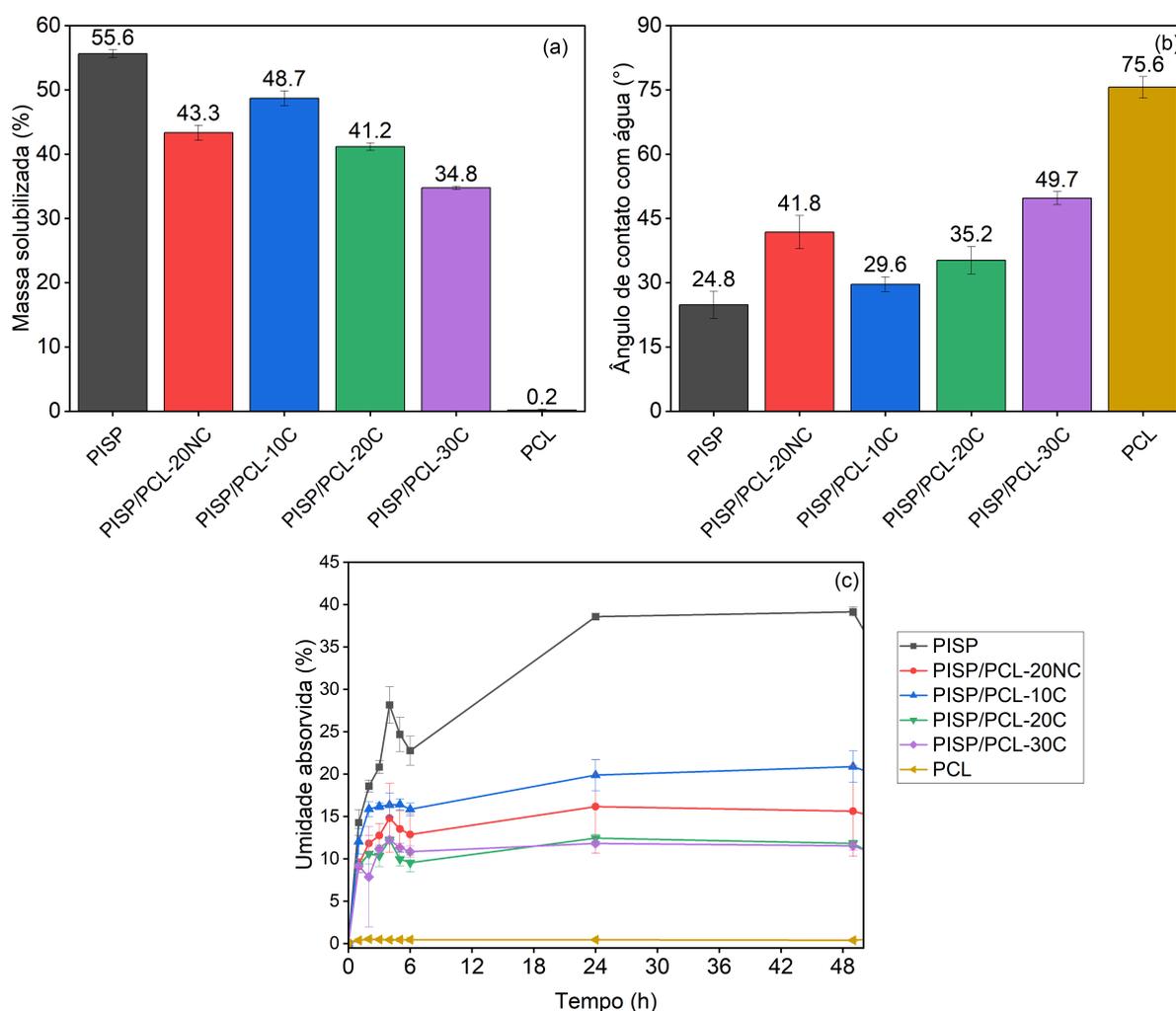


Figura 29 – Resultados dos testes de interação com a água: solubilidade (a), ângulo de contato (b) e absorção de umidade (c).

5.2.8 Estudo da Biodegradação dos filmes de PISP/PCL

Para avaliar a biodegradação dos sistemas foi utilizada uma metodologia baseada na Norma ASTM G160–12, onde as amostras foram enterradas em terra vegetal (mistura de matéria orgânica e terra), obtida comercialmente. As floreiras ficaram expostas a intempérie, para que a temperatura e umidade do solo fossem controladas pelos agentes climáticos naturais. As amostras foram desenterradas em diferentes tempos, o estudo durou 36 dias. A fragilização do material impediu o registro quantitativo da massa, assim apenas a análise visual qualitativa foi realizada.

Na Figura 30 pode-se observar que o PCL, nas quantidades empregadas, não impediu a degradação das blendas no período do teste. O filme de PISP apresentou completa degradação em 29 dias. A amostra sem adição de ácido láurico, apresentou pequenos fragmentos no final do estudo. Isso pode ser consequência da má dispersão entre os componentes, resultando no acúmulo do PCL em algumas partes dos filmes. O PCL puro apresentou lenta degradação sob enterramento. Lyu, Lee e Han (2019b) reportou que a perda de massa após 90 dias de exposição foi de apenas 2,5%.

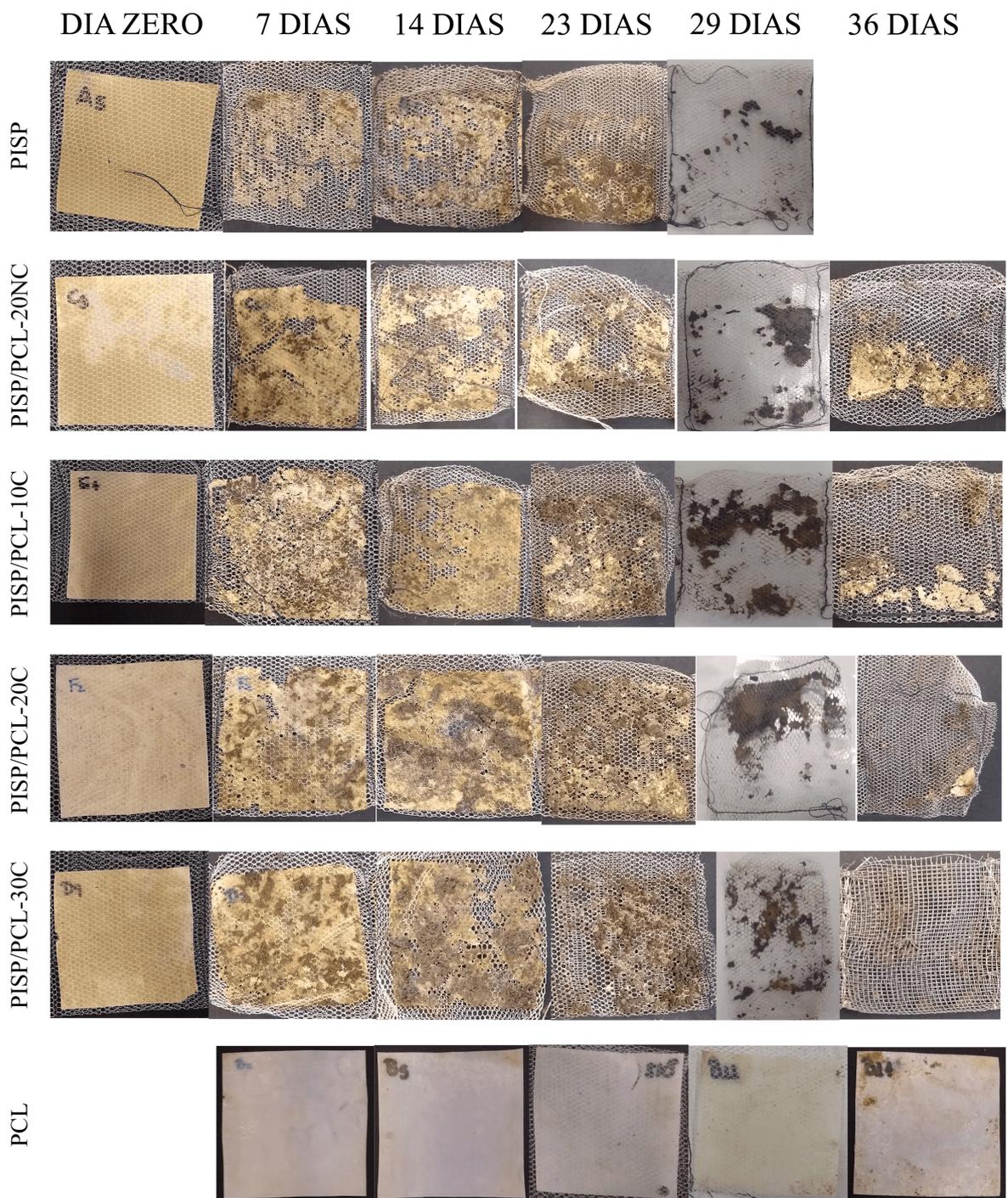


Figura 30 – Imagens em ordem cronológica das amostras submetidas ao teste de biodegradação.

5.2.9 Estudo da ecotoxicidade com cebolas *Allium Cepa*

Após o uso os plásticos compostáveis entrarão em contato com o solo, por isso, se faz importante o estudo da ecotoxicidade destes materiais. O teste realizado foi uma simplificação do método proposto por FISKESJÖ (1985), onde as amostras foram testadas em triplicatas e o aspecto visual das raízes foi registrado por fotografia quando decorrido os 10 dias de teste. A Figura 31 reúne todas as amostras no 10º dia de teste.

Para fins de controle, as cebolas do grupo branco foram germinadas em água pura. Foi observado que todos os grupos germinaram nas soluções teste. Pela análise qualitativa das raízes nota-se que o crescimento foi maior no grupo com maior concentração de PCL (e menor concentração de PIS). Segundo (FARIA; SILVA; MENDES, 2007) a salinidade do solo afeta a produtividade das cebolas, indicando que existe um limiar para a quantidade de nutrientes que permitem o crescimento da espécie. Em teste de solubilidade a PISP apresentou mais de 50% de perda de massa em 24h, isso pode explicar o menor crescimento das raízes para esse grupo, considerando que a concentração das soluções teste foi de 0,2 mg de filme por ml de solução.

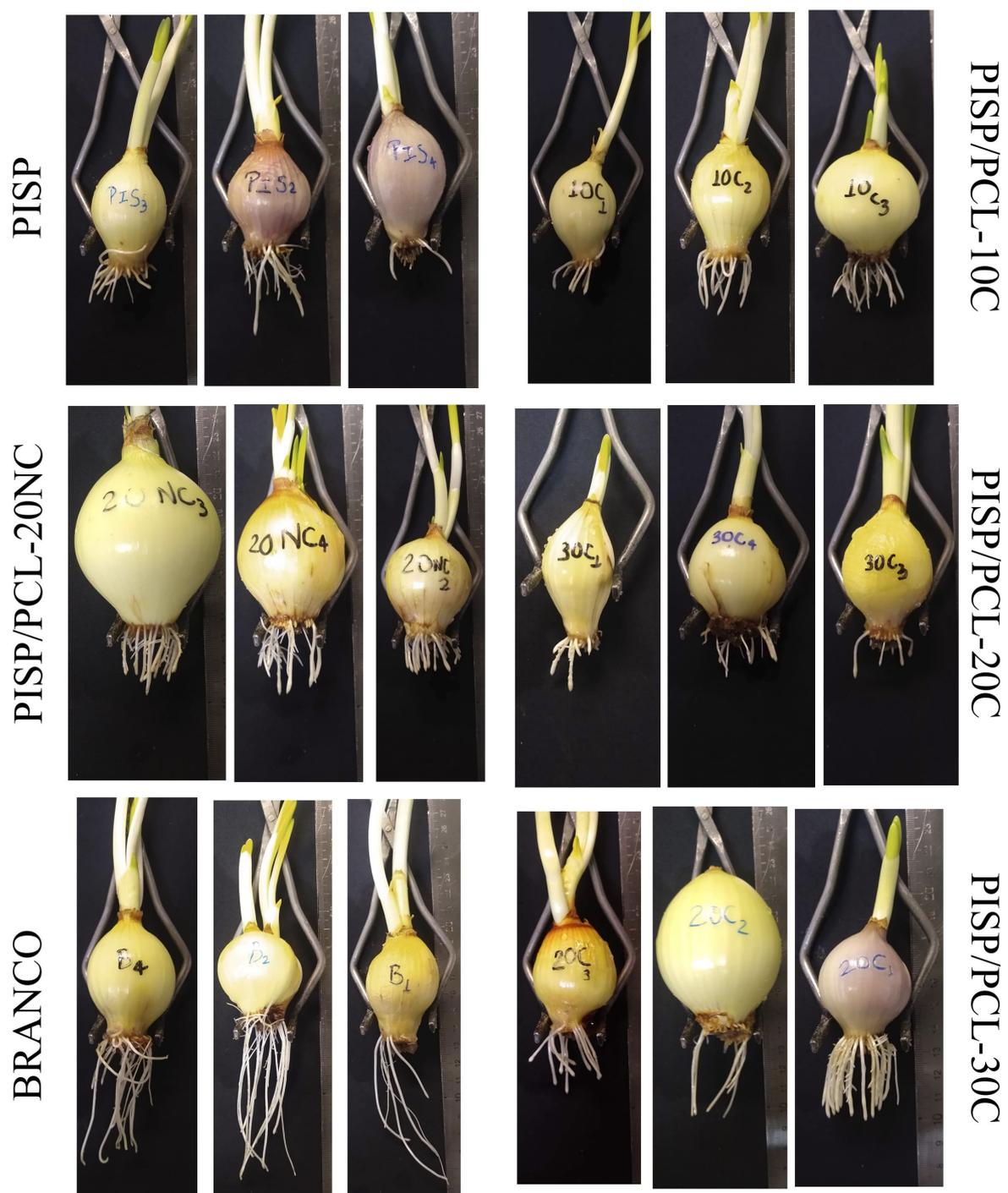


Figura 31 – Aspecto das cebolas após 10 dias de germinação em solução contendo os filmes de PISP/PCL

6 CONCLUSÕES

Este trabalho se destinou ao desenvolvimento de blendas biodegradáveis de PIS/PCL, como uma forma de aprimorar as propriedades de interação com a água da proteína isolada de soja, possibilitando a aplicação deste biopolímero em embalagens descartáveis. Ao longo desta pesquisa as seguintes conclusões foram levantadas:

- A plastificação da PIS com 30% de glicerol e 30% de água, sob tempo de mistura de 6 minutos a 70 °C foi adotada como a metodologia para gerar a PISP usada na composição de blendas com PCL.
- Blendas de PISP/PCL, com 20%PCL sem a dição de compatibilizante foram produzidas, mas a superfície dos filmes foi marcada pela falta de homogeneidade entre as fases.
- As análises realizadas apontaram que a adição de ácido láurico à blenda de PISP/PCL provocou mudanças no processamento, reologia, estabilidade térmica e qualidade superficial dos filmes, indicando que o AL é capaz de aprimorar a interação entre os componentes da blenda.
- O aumento de 177% do índice de fluidez da blenda PISP/PCL-20C indicou que o AL confere fluidez ao sistema, e essa facilidade de escoamento é uma característica desejável para que o material seja compatível com as técnicas de processamento térmico utilizadas na indústria de embalagens, como extrusão, injeção e sopro.
- No teste de índice de fluidez realizado a 120°C a amostra PISP/PCL-20C, apresentou vulcanização e conseqüente redução na fluidez, as amostras PISP/PCL-20C e 30C apresentaram fluidez adequada à métodos de fabricação contínua, como a extrusão.
- O aumento da fase PCL nas blendas foi relacionado à filmes com superfícies mais uniformes e menor molhabilidade por água.
- Os filmes de PISP/PCL-20C e 30C apresentaram o mesmo perfil de absorção de umidade em ambiente com 75% de UR.
- A superfície menos hidrofílica apresentada pelas blendas, foi atribuída à predominância do PCL na superfície dos filmes que modificou a interação do material com a água.
- No teste de biodegradação por enterramento, todas as amostras apresentaram decomposição avançada em 64 dias.

Finalmente, se conclui que entre os sistemas estudados, a blenda PISP/PCL-20C se mostrou a mais promissora para aplicação em embalagens descartáveis considerando que o PCL

é um polímero sintético baseado em matéria prima fóssil, de elevado custo econômico e com longo tempo de biodegradação.

7 PERSPECTIVAS DA PESQUISA

Para atingir uma melhor compreensão das propriedades e interações entre os componentes estudados e para possibilitar a aplicação do material a nível industrial, aqui ficam algumas atividades a serem desenvolvidas:

- Realizar testes complementares de interação com a água como a permeabilidade ao vapor d'água.
- Caracterizar as propriedades mecânicas das blendas;
- Estudar a utilização de ácido láurico em diferentes composições de blendas, para melhor compreender seu efeito sobre as blendas;
- Estudar a utilização de ácido láurico em diferentes teores, a fim de se verificar a existência de uma quantidade ótima;
- Realizar um estudo mais completo da biodegradação do material, quantificando a emissão de gases e a ecotoxicidade para diferentes espécies;
- Produzir filmes por processamento contínuo, e avaliar a aplicação do material à produção industrial.

Apêndices

APÊNDICE A –

Teste de Tukey dos resultados do teste de absorção de umidade em 24h, exibidos na Figura 29(c).

ANOVAOneWay (05/09/2022 00:28:11)

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
20NC_24h	4	0	16.17658	5.50444	2.75222
10C_24h	4	0	19.88469	1.83388	0.91694
20C_24h	4	0	12.45216	0.43473	0.21736
30C_24h	4	0	11.83097	0.2545	0.12725

ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	3	166.99661	55.66554	6.56515	0.00709
Error	12	101.74726	8.47894		
Total	15	268.74386			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.

Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

	R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
	0.6214	0.19302	2.91186	15.0861

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
10C_24h 20NC_24h	3.70811	2.059	2.5469	0.31943	0.05	0	-2.40483	9.82106
20C_24h 20NC_24h	-3.72442	2.059	2.5581	0.31601	0.05	0	-9.83736	2.38853
20C_24h 10C_24h	-7.43253	2.059	5.105	0.01633	0.05	1	-13.54547	-1.31959
30C_24h 20NC_24h	-4.34561	2.059	2.98477	0.20457	0.05	0	-10.45856	1.76733
30C_24h 10C_24h	-8.05372	2.059	5.53167	0.00964	0.05	1	-14.16667	-1.94078
30C_24h 20C_24h	-0.62119	2.059	0.42666	0.98997	0.05	0	-6.73414	5.49175

Grouping Letters Table

Tukey Test

	Mean	Groups
10C_24h	19.88469	A
20NC_24h	16.17658	A B
20C_24h	12.45216	B
30C_24h	11.83097	B

Means that do not share a letter are significantly different.

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0.05 level.

Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0.05 level.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. *Perfil 2020*. 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/08/Perfil2020_abiplast.pdf>.
- ABIPLAST. *Qual o impacto da lei que proíbe o uso de plásticos descartável para os estabelecimentos*. 2021. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/01/06012021_descartaveis_abiplast.pdf>.
- AGUILAR, J. M. et al. Effect of different polyols as plasticizers in soy based bioplastics. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 153, p. 112522, oct 2020. ISSN 0926-6690.
- ARANCIBIA, M. Y. et al. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. *Food Control*, Elsevier, v. 44, p. 7–15, 10 2014. ISSN 0956-7135.
- BERNARDES, G. P. *Relação estrutura-propriedades-processamento de blendas Compatibilizadas de PLA-TPE*. 153 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2020.
- CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. [S.l.]: Artliber, 2010. ISBN 10. 8588098105.
- CHEN, F.; ZHANG, J. Processing soy protein concentrate as plastic in polymer blends. *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, Elsevier, v. 10, p. 249–254, 1 2012.
- CHEN, X. et al. Tannin-furanic foams modified by soybean protein isolate (spi) and industrial lignin substituting formaldehyde addition. *Industrial Crops and Products*, v. 168, p. 113607, 2021. ISSN 0926-6690.
- CHEN, Y. et al. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 752, p. 141772, 1 2021. ISSN 0048-9697.
- COFFERRI, P. *Estratégias de modificação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína isolada de soja*. 111 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, feb 2020.
- FARIA, C. M. B.; SILVA, D. J.; MENDES, A. M. S. *Cultivo da Cebola no Nordeste*. 2007. Disponível em: <http://www.cpatas.embrapa.br:8080/sistema_producao/spcebola/adubacao.htm>.
- FERNÁNDEZ-ESPADA, L. et al. Development of novel soy-protein-based superabsorbent matrixes through the addition of salts. *Journal of Applied Polymer Science*, John Wiley and Sons Inc., v. 136, 2 2019. ISSN 10974628.
- FISKESJÖ, G. The allium test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, John Wiley and Sons, Ltd, v. 102, p. 99–112, 3 1985. ISSN 1601-5223.
- GARRIDO, T. et al. Characterization of agar/soy protein biocomposite films: Effect of agar on the extruded pellets and compression moulded films. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 408–416, 2016. ISSN 0144-8617.

GARRIDO, T. et al. Tailoring soy protein film properties by selecting casting or compression as processing methods. *European Polymer Journal*, Elsevier Ltd, v. 85, p. 499–507, 12 2016. ISSN 00143057.

GIMENEZ, J.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Bulk polymerization of caprolactone: Rheological predictive laws. *Journal of Rheology*, The Society of RheologySOR, v. 44, p. 527, 4 2000. ISSN 0148-6055.

GUERRERO, P.; de la Caba, K. Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different ph by compression. *Journal of Food Engineering*, v. 100, n. 2, p. 261–269, 2010. ISSN 0260-8774.

HANNELLY, M. *All About Fabric Fibers - Mood Sewciety*. 2019. Disponível em: <<https://www.moodfabrics.com/blog/all-about-fabric-fibers/>>.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M.; KROCHTA, J. M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - a review. *Journal of Food Science*, v. 73, 3 2008.

HONG, S. I. et al. Mechanical properties and biodegradability of poly-3-caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier Ltd, v. 94, p. 1876–1881, 2009. ISSN 01413910.

HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management – a state of art review. *Waste Management*, Pergamon, v. 77, p. 413–425, 7 2018. ISSN 0956-053X.

JEREZ, A. et al. Protein-based bioplastics: Effect of thermo-mechanical processing. *Rheologica Acta*, Springer, v. 46, p. 711–720, 5 2007. ISSN 00354511.

LACERDA, L. D. *Avaliação das propriedades físico-químicas de proteína isolada de soja, amido e glúten e suas misturas*. 91 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 3 2008.

LENDLEIN, A.; SISSON, A. *Handbook of Biodegradable Polymers: Isolation, Synthesis, Characterization and Applications*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2011. ISBN 9783527324415.

LINS, L. C. et al. Ionic liquid as surfactant agent of hydrotalcite: Influence on the final properties of polycaprolactone matrix. *Polymers*, v. 10, 2018. ISSN 20734360.

LYU, J. S.; LEE, J.-S.; HAN, J. Development of a biodegradable polycaprolactone film incorporated with an antimicrobial agent via an extrusion process. 2019.

LYU, J. S.; LEE, J. S.; HAN, J. Development of a biodegradable polycaprolactone film incorporated with an antimicrobial agent via an extrusion process. *Scientific Reports*, Nature Research, v. 9, 12 2019. ISSN 20452322.

MARTINS, A. B. *Blendas a base de amido compatibilizadas com ácidos orgânicos*. 169 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2020.

MÜLLER, R.-J. Biodegradation behaviour of polymers in liquid environments. In: BASTIOLI, C. (Ed.). *Handbook of Biodegradable Polymers*. [S.l.]: Rapra Technology Limited, 2005. cap. 2. ISBN 1859573894.

NANDA, P. K.; NAYAK, P. L.; RAO, K. K. Thermal Degradation Analysis of Biodegradable Plastics from Urea-Modified Soy Protein Isolate. <http://dx.doi.org/10.1080/03602550601152713>, Taylor and Francis Group, v. 46, n. 3, p. 207–211, mar 2007. ISSN 03602559.

- NATH, K.; BHATTACHARYYA, S. K.; DAS, N. C. Biodegradable polymeric materials for emi shielding. In: JOSEPH, R. W. K.; GEORGE, G. (Ed.). *Materials for potential EMI shielding applications*. [S.l.]: Elsevier, 2020. cap. 10.
- OLATUNJI, O. *Natural polymers: Industry techniques and applications*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016. 1–370 p. ISBN 9783319264141.
- PAOLI, M. A. de. *Degradação e estabilização de polímeros*. [S.l.]: ARTLIBER, 2009. ISBN 978-8588098442.
- P.GREENE, J. Commodity plastics. In: P.GREENE, J. (Ed.). *Automotive Plastics and Composites - Materials and Processing*. [S.l.]: Elsevier, 2021. cap. 7.
- PRISELAC, D. et al. Blends based on poly(caprolactone) with addition of poly(lactic acid) and coconut fibers: Thermal analysis, ageing behavior and application for embossing process. *Polymers*, v. 14, n. 9, 2022. ISSN 2073-4360. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/9/1792>>.
- QIN, M. et al. A review of biodegradable plastics to biodegradable microplastics: Another ecological threat to soil environments? *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 312, p. 127816, 8 2021. ISSN 09596526.
- QUENTAL, A. C. et al. Blendas de phb e seus copolímeros: Miscibilidade e compatibilidade. *Quim. Nova*, v. 33, p. 438–446, 2010.
- RAMESHKUMAR, S. et al. Bio-based and biodegradable polymers - state-of-the-art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 21, p. 75–81, 2020. ISSN 2452-2236. New Synthetic methods - Selected papers from the 4th Green and Sustainable Chemistry Conference.
- RAMKUMAR, D. H.; BHATTACHARYA, M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polymer Engineering and Science*, John Wiley and Sons, Ltd, v. 38, p. 1426–1435, 9 1998. ISSN 1548-2634.
- RASHMI, B. J.; LOUX, C.; PRASHANTHA, K. Bio-based thermoplastic polyurethane and polyamide 11 bioalloys with excellent shape memory behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, John Wiley and Sons Inc., v. 134, 5 2017. ISSN 10974628.
- ROA, J. P. et al. Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxitbutirato-co- ϵ -caprolactona) a partir de poli(3-hidroxitbutirato) e poli(ϵ -caprolactona). *Polímeros*, Associação Brasileira de Polímeros, v. 20, p. 221–226, 7 2010. ISSN 0104-1428.
- ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. *Polímeros*, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014. ISSN 1678-5169.
- ROUILLY, A.; RIGAL, L. AGRO-MATERIALS: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW. <http://dx.doi.org/10.1081/MC-120015987>, Taylor and Francis Group, v. 42, n. 4, p. 441–479, 2006. ISSN 15321797.
- SABAN. *O benefício do consumo da proteína isolada de soja nas diferentes fases da vida*. 2016. 32 p. Disponível em: <<http://sban.cloudpainel.com.br/source/Proteina-Isolada-Soja.pdf>>.
- SONG, F. et al. Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review. 2011.

- SPOONER, E. *A Guide to Surface Energy*. 2020. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy#:~:text=The%20basic%20relationship%20between%20contact,and%20a%20low%20contact%20angle.>>
- SUN, X. S. Overview of plant polymers: Resources, demands, and sustainability. resources, demands, and sustainability. In: EBNESAJJAD, S. (Ed.). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2013. cap. 1, p. 1–10. ISBN 9781455730032.
- SYIDA, W. S. et al. Changes in chemical composition and amino acid content of soy protein isolate (spi) from tempeh. *International Food Research Journal*, v. 25, p. 1528–1533, 2018.
- TANG, C. H.; CHOI, S. M.; MA, C. Y. Study of thermal properties and heat-induced denaturation and aggregation of soy proteins by modulated differential scanning calorimetry. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 40, p. 96–104, 1 2007. ISSN 01418130.
- TANG, R. et al. Preparation and characterization of soy protein isolate–carboxymethylated konjac glucomannan blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, n. 5, p. 1095–1099, 2003.
- TIAN, H. et al. Fabrication, properties and applications of soy-protein-based materials: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 120, p. 475–490, 12 2018. ISSN 0141-8130.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, Pergamon, v. 47, p. 254–263, 3 2011. ISSN 0014-3057.
- VINOD, A. et al. Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. 2020.
- VOET, D.; VOET, J.; PRATT, C. *Fundamentos de Bioquímica - 4ed A Vida em Nivel Molecular*. [S.l.]: Artmed Editora, 2014. ISBN 9788582710661.
- WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley, v. 34, p. 19–30, 3 2007.
- YAMADA, M. et al. Preparation of bioplastic using soy protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier B.V., v. 149, p. 1077–1083, 4 2020. ISSN 18790003.
- ZEE, M. van der. Biodegradability of polymers – mechanisms and evaluation methods. In: BASTIOLI, C. (Ed.). *Handbook of Biodegradable Polymers*. [S.l.]: Rapra Technology Limited, 2005. cap. 1. ISBN 1859573894.
- ZHANG, T. T. et al. Improving impact toughness of polylactide/ethylene-co-vinyl-acetate blends via adding fumed silica nanoparticles: Effects of specific surface area-dependent interfacial selective distribution of silica. *Chinese Journal of Polymer Science 2021 39:8*, Springer, v. 39, p. 1040–1049, 5 2021. ISSN 1439-6203.
- ZHANG, W. et al. Mechanical and water-resistant properties of rice straw fiberboard bonded with chemically-modified soy protein adhesive. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 15188–15195, 2018. ISSN 20462069.

ZHAO, Y. et al. Biodegradable soy protein films with controllable water solubility and enhanced mechanical properties via graft polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, v. 133, p. 75–84, 2016. ISSN 0141-3910.

ZHU, J.; WANG, C. Biodegradable plastics: Green hope or greenwashing? *Marine Pollution Bulletin*, v. 161, p. 111774, 2020. ISSN 0025-326X.

ZINK, J. et al. Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: An extensive review. *International journal of molecular sciences*, v. 17, 08 2016.